Ueber

die Kondensation von $\alpha\alpha'$-Lutidin mit Formaldehyd und einige Derivate des $\alpha\alpha'$-Methylaethylolpyridins

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Fritz Thiel

aus Breslau

Mittwoch, den 14. Oktober 1908, Vormittags 11 Uhr

im Auditorium IV

Vortrag:

„Das Gesetz von der Erhaltung der Energie in Anwendung auf den tierischen Organismus."

und

Promotion

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1908

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau.

Referent: Herr Geheimrat Prof. Dr. **A. Ladenburg**.

Das mündliche Examen hat stattgefunden am 29. Juli 1908.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1907 und Wintersemester 1907/08 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die freundliche Förderung meiner Studien, sowie für sein mir stets in reichem Masse erwiesenes Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Zu ganz besonderem Danke bin ich

Herrn Privatdozent

Dr. K. Löffler

verpflichtet, von dem die Anregung zur vorliegenden Arbeit ausging; seine liebenswürdige Unterstützung während ihrer Ausführung sichern ihm von meiner Seite eine dauernde, dankbare Erinnerung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548214_0108

Auch meinen übrigen Herren Lehrern vor allem

Herrn Prof. Dr. C. Hintze,

sowie

Herrn Prof. Dr. W. Herz

sei für die mannigfaltigen, wissenschaftlichen Anregungen, sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen hiermit herzlichst gedankt.

Desgleichen werde ich

Herrn Dr. G. Baumann

für viele mir freundlichst erteilte Ratschläge eine dankbare Erinnerung bewahren.

Die Alkaloïde haben ihrer besonderen physiologischen Eigenschaften wegen von ihrer Entdeckung an das Interesse der chemischen Forschung in besonderem Masse erregt und in der letzten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts, die ja in Bezug auf die Erkenntnis der Konstitution der natürlichen organischen Verbindungen eine Glanzperiode der organischen Chemie darstellt, sind auch der Alkaloïdchemie reiche Erfolge beschieden gewesen. Bei einer ganzen Reihe von Angehörigen dieser Körperklasse ist es gelungen, durch eine Totalsynthese ihre Konstitution unzweifelhaft festzulegen, während man bei anderen durch das Studium der Abbauprodukte bezw. durch partielle Synthesen wenigstens mehr oder minder sichere Anhaltspunkte über ihren molekularen Bau gewonnen hat. Alle diese Untersuchungen haben ergeben, dass als Muttersubstanzen dieser Körper fast ausschliesslich gewisse heterocyclische Verbindungen fungieren, unter denen wiederum Pyridin, Chinolin, Isochinolin und Pyrrol bezw. deren Hydroverbindungen eine besonders wichtige Rolle spielen.

Im Zusammenhang mit der Alkaloïdchemie hat naturgemäss auch die Chemie dieser Grundsubstanzen eine grosse Erweiterung erfahren und speziell vom Pyridin und Chinolin sind zahlreiche Derivate dargestellt worden. Von den synthetischen Reaktionen, die hierbei Verwendung gefunden haben, hat eine, die auf der Fähigkeit gewisser Pyridin- resp. Chinolinderivate, sich mit Aldehyden zu sekundären Alkoholen oder Aethylenverbindungen zu kondensieren, eine besondere Bedeutung erlangt. So war es bekanntlich Ladenburg gelungen, durch Kondensation von α-Picolin

mit Acetaldehyd zum α-Allylpyridin zu gelangen, das durch Reduktion mittelst Natrium und absolutem Alkohol in α-Normalpropylpiperidin übergeführt wurde, durch dessen Spaltung die erste Synthese eines Alkaloïdes, des Coniins, vollzogen wurde.

Trotz ihrer grossen Bedeutung hat diese Reaktion, die im folgenden kurzweg als Picolinkondensation bezeichnet werden soll, eine umfassendere theoretische Begründung wenigstens nach Wissen des Verfassers nicht erfahren; von den zwei mir bekannten Erklärungsversuchen, die aber nur gelegentlich ohne ausführliche Untersuchung ausgesprochen worden sind, ist der eine nach Ansicht des Verfassers sicherlich nicht richtig, denn er entspricht nicht den experimentellen Tatsachen; der zweite Erklärungsversuch stimmt zwar im Prinzip mit der Ansicht des Verfassers überein, aber sein Wert wird durch unklares, zum Teil unrichtiges hypothetisches Beiwerk beeinträchtigt.

Bevor aber auf die Theorie der Picolinkondensation näher eingegangen werden kann, muss erst eine Reihe theoretischer Vorstellungen, die mit derselben in gewissem Zusammenhange stehen bezw. durch gewisse Analogien verknüpft sind, besprochen werden, und zwar werden zuerst die Theorien der ungesättigten Verbindungen behandelt werden, an die sich ein kurzer Ueberblick über die wichtigsten Tatsachen auf dem Gebiete der Tautomerie und verwandter Erscheinungen anreihen wird.

Theorie der ungesättigten Verbindungen.

Mit der Erkenntnis des Begriffes von der Wertigkeit oder Valenz hatte man geglaubt, zugleich die Unveränderlichkeit derselben annehmen zu müssen. Die Theorie von der Konstanz der Valenz liess sich aber speziell in der anorganischen Chemie nicht aufrecht erhalten; erstens zeigte sich, dass ein Element gegen verschiedene Elemente z. B. gegen Wasserstoff und gegen Sauerstoff eine verschiedene Anzahl von Valenzen betätigen konnte, zweitens aber wurde

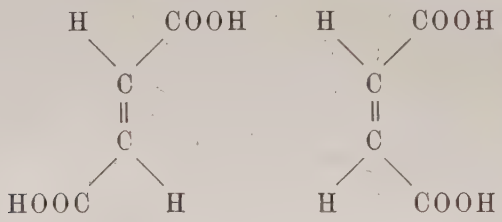
man sogar bei gewissen Verbindungen beispielsweise bei NO zu der Annahme unverbrauchter Affinitäten geführt. In der Chemie des Kohlenstoffs, der ja unter den Elementen in vielfacher Hinsicht eine gewisse Sonderstellung einnimmt, haben sich die zahllosen bekannten Verbindungen bis auf eine resp. einige wenige auf die Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms zurückführen lassen. Es gibt allerdings zahlreiche Verbindungen, bei denen die von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms verlangte Zahl der an dasselbe angelagerten Atome nicht vorhanden sind und die man als ungesättigte Verbindungen bezeichnet; auch hier hätte man, wie es bei den anorganischen Verbindungen mehrfach geschah, freie Valenzen annehmen können. Eine derartige Ansicht ist in der Tat mehrfach vertreten worden, so z. B. in neuester Zeit von Hinrichsen[1]), der aber nach meiner Ansicht überzeugende Gründe für seine Anschauung nicht hat erbringen können. Es wird vielmehr allgemein angenommen, dass in allen diesen Fällen die Sättigung durch sogenannte doppelte und dreifache Bindungen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen — über das Wesen dieser Bindungen werden allerdings sehr verschiedene Ansichten vertreten — bewirkt wird. Gegen die Annahme freier Valenzen an Kohlenstoffatomen wird erstens gewöhnlich geltend gemacht, dass sich die Existenz von Verbindungen von der Zusammensetzung CH_3 oder CH_2 nicht hat nachweisen lassen, dass vielmehr bei allen Reaktionen, bei denen sich diese Körper bilden sollten, immer Verbindungen von der doppelten Molekulargrösse auftreten. Vor allen Dingen aber haben stereochemische Betrachtungen, die von van't Hoff[2]) theoretisch entwickelt und besonders von Wislicenus[3]) einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden sind, für die Annahme doppelter Bindungen gesprochen. Diese Theorie sagte bekanntlich aus, dass durch die doppelte Bindung die freie Rotation der Kohlenstoffatome aufgehoben

[1]) Ann. **336**,168; Zeitsch. f. phys. Chem. **39**, 304.

[2]) „Die Lagerung der Atome im Raume", 2. Aufl. Braunschw. 1894.

[3]) „Räumliche Anordnung der Atome", Leipzig 1889.

würde, wodurch bei gewissen Aethylenverbindungen die Existenz zweier raumisomerer Körper, die als Cis- und Transverbindung von einander unterschieden werden könnten, möglich wäre. Durch diese Theorie war eine vorzügliche Erklärung für die Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure, von denen die letztere wegen ihrer Anhydridbildung als Cisverbindung angesprochen wurde, gegeben.



So bestechend die durch diese Formeln dargestellte Erklärung dieser Isomerie erscheint, so hat bekanntlich die experimentelle Forschung zahlreiche Tatsachen zu Tage gefördert, die mit den aus diesem Schema zu ziehenden Schlussfolgerungen schwer in Einklang zu bringen sind. Besonders Michael[1]) hat gezeigt, dass die Cis-Anlagerung an Aethylenkörper, ebenso wie der umgekehrte Vorgang die Cis-Abspaltung aus Aethanverbindungen keineswegs als der normale Vorgang zu betrachten ist, desgleichen konnte auf Grund der van't Hoff'schen Vorstellungen eine unzwungene Erklärung für die zahlreich beobachteten wechselseitigen Umlagerungen[2]) der stereoisomeren Aethylenkörper nicht gegeben werden; die von Wislicenus zur Erklärung dieser Erscheinung herangezogene Hypothese, nach welcher sich die begünstigten Konfigurationen durch Vermittlung von additionell gebildeten Zwischenprodukten bilden sollten war von Anschütz[3]) und anderen widerlegt worden.

[1]) Ber. **19**,1381.

[2]) Kekulé, Ann. Suppl. B. **1**,134; Ann. **223**,186; Tanatar, Ber. XXIII Ref. **433**. Osipoff, Ber. XII, 2065; Anschütz, Ber. XII, 2282 u. a.

[3]) Ber. XXIII, Ref. **433**.

Um diesen Umlagerungserscheinungen, denen sich noch eine Reihe anderer z. B. die Racemisation optisch isomerer Verbindungen hinzugesellt, eine befriedigende Deutung zu geben, hatte Werner[1]) eine Theorie aufgestellt, in der er die Lehre von den Valenzen als gerichtete Einzelkräfte verwarf — was übrigens schon von Seiten anderer Forscher[2]) geschehen war — und dafür die chemische Anziehungskraft in vollkommene Uebereinstimmung mit der Gravitation zu bringen suchte. Er nahm an, dass die Affinität eine vom Centrum des Atoms, das er sich als Kugel vorstellte — was speziell beim Kohlenstoffatom vielleicht richtig ist, bei anderen Elementen aber keineswegs der Fall zu sein braucht, — nach allen Richtungen hin gleichmässig wirkende, anziehende Kraft darstellt, während die Valenz ein empirisch gefundenes Zahlenverhältnis, nach welchem die Atome sich miteinander verbinden, bedeutet. In konsequenter Verfolgung seiner Ideen zeigt nun Werner, dass sich mit Hilfe seiner Vorstellungen ebenso einfache Erklärungen für die Existenz der optischen und geometrischen Isomeren geben lassen wie mit Hilfe der van't Hoff'schen Anschauungen, dass sich aber in Bezug auf die Deutung der gegenseitigen Uebergänge dieser Isomeren seine Vorstellungen dem alten Schema bedeutend überlegen erweisen; vor allem aber lassen sich auf Grund der Werner'schen Betrachtungsweise Vorstellungen über die Natur der mehrfachen Bindung gewinnen, durch welche sich die Additionsfähigkeit derselben sehr plausibel erklären lässt; es ist nämlich bei dieser Art der Bindung eine durch das Parallelogramm der Kräfte bestimmte Affinitätskomponente vorhanden, die nicht zur Sättigung verbraucht worden ist und die die Anlagerungsfähigkeit bedingt.

Nach der alten Lehre von den gesonderten Valenzeinheiten war diese Eigentümlichkeit der mehrfachen Bindungen durch die sogenannte Baeyer'sche Spannungstheorie ge-

[1]) Vierteljahrschr. d. Naturforsch. Gesellsch. i. Zürich. **36**,129.
[2]) Lossen, Ann. **204**,265; Claus, Ber. **14**,432.

deutet worden. Wenn, so schloss diese Theorie, die Wirkungsrichtungen der chemischen Anziehungskraft — als einzelne Linien gedacht — durch einen ganz bestimmten Winkel zwischen denselben festgelegt sind, der, wenn man beispielsweise die Kraftrichtungen mit den vier Achsen eines regulären Tetraëders zusammenfallen lässt, 109° 28′ beträgt, so muss bei der Bildung von mehrfachen Bindungen bezw. von Ringsystemen eine Ablenkung der Kraftrichtungen aus ihrer die grösste Stabilität verbürgenden Lage stattfinden; diese Ablenkung hat eine mit der Grösse derselben wachsende Spannung im Molekül zur Folge.

Durch diese Theorie liessen sich zwar zahlreiche bekannte Tatsachen beispielsweise die leichte Bildung gewisser Ringsysteme oder die Explosivität der Verbindungen der Acetylenreihe u. s. w. sehr verständlich erklären, in quantitativer Hinsicht konnten diese Vorstellungen die Forscher unmöglich befriedigen; so hätte man Grund dieser Hypothese u. a. den Schluss ziehen können, dass die Intensität einer Kohlenstoffdoppelbindung im grossen und ganzen immer die gleiche sein sollte, während durch die experimentelle Forschung die Beeinflussung derselben durch gewisse benachbarte Gruppen unzweifelhaft festgestellt worden war; derartige Erscheinungen liessen sich, wie gesagt, aus dieser groben Theorie nicht ableiten.

In ein neues Stadium traten die Untersuchungen über die ungesättigten Verbindungen, als Thiele, angeregt durch gelegentliche Beobachtungen von Baeyer und von Fittig über Verschiebungen doppelter Bindungen umfassende Arbeiten [1]) über dieses Gebiet veröffentlichte; die Frucht dieser auf ein grosses Beobachtungsmaterial ausgedehnten Forschungen war die Hypothese von den Partialvalenzen, durch die Thiele die Additionsreaktionen der ungesättigten Verbindungen von einem einheitlichem Gesichtspunkte aus zu erklären suchte.

---

[1]) Ann. **306**,87 ff. Ann. **311**,248; **319**,129.

Während nach gewöhnlicher Anschauung über die doppelte Bindung, die Anlagerung etwa von Brom an ein System folgender Art

$$C = C - C = C$$

nach folgendem Schema erfolgen sollte,

$$\begin{array}{ccccccc} C & = & C & - & C & = & C \\ & & + & & & & \\ Br & & & & Br & & Br \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccccccc} C & - & C & - & C & = & C \\ & & & & Br & & Br \end{array}$$

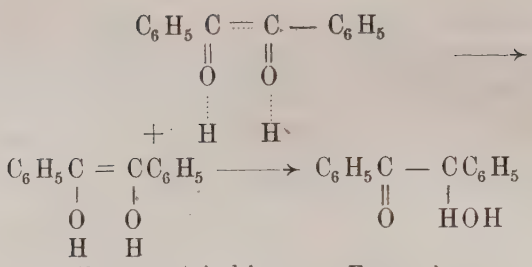
zeigte Thiele, dass die Anlagerung vielmehr in 1,4-Stellung stattfand, während in der Mitte dieser Kombination, die Thiele als konjugiertes System bezeichnete, eine Doppelbindung auftrat.

$$\begin{array}{ccccccc} C & = & C & - & C & = & C \\ & & + & & & & \\ Br & & & & Br & & \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccccccc} C & - & C & = & C & - & C \\ & & & & Br & & Br \end{array}$$

Zur Erklärung dieser Erscheinung nahm Thiele an, dass die sogenannte Doppelbindung zwar durch je zwei Affinitäten der benachbarten Kohlenstoffatome vermittelt wird, dass aber hierbei die Affinitätskraft nicht völlig verbraucht wird, dass vielmehr an jedem Kohlenstoffatom ein Affinitätsrest — eine Partialvalenz — übrig bleibt. Auf der Anwesenheit dieser Partialvalenzen beruht die Additionsfähigkeit ungesättigter Verbindungen, indem der Addend zuerst die Partialvalenz und dann einen vollen Affinitätsbetrag für sich beansprucht. Die endständige Addition an konjugierte Systeme führte nun Thiele darauf zurück, dass sich die inneren Partialvalenzen nach folgendem Schema gegenseitig ausglichen

$$C = C - C = C$$

Thiele zeigt nun weiter, dass sich die Erscheinung der endständigen Anlagerung nicht bloss auf das angeführte konjugierte System beschränkt und weist u. a. nach, dass die Reduktion des Benzils zu Benzoïn nach dem gleichen Schema verläuft.



(2 geometrischisomere Formen).

Das Benzil wird zuerst zu einem ungesättigten Glycol reduziert, das sich (nach der sogenannten Erlenmeyer'schen Regel) in Benzoïn umlagert.

Dass diese Deutung der Reduktion in der Tat richtig st, bewies Thiele dadurch, dass er die Reduktion in Essigsäure anhydrid und konz. Schwefelsäure ausführte, wodurch das Glycol sofort acetyliert und daher vor Umlagerung geschützt wurde. Es wurden tatsächlich zwei stereoisomere Stilbendioldiacetate ohne eine Spur Benzoïnacetat erhalten. Benzoïn dagegen, auf gleiche Weise acetyliert, lieferte nur Benzoïnacetat und keine Spur der Diacetate.

Während bei den bisher besprochenen konjugierten Systemen

$$C = C - C = C$$

und

$$O = C - C = O$$

die Addition endständig erfolgt, lässt sich voraussehen, dass bei dem konjugierten System

$$C = C - C = O,$$

welches von ganz besonderem Interesse ist, durch die Ungleichwertigkeit der Kohlenstoff-Sauerstoff- und der Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung die Additionsreaktionen modifiziert werden können, was auch tatsächlich der Fall ist.

Die Kohlenstoffdoppelbindung in unmittelbarer Nachbarschaft des Carbonyls zeichnet sich vor anderen Kohlenstoffdoppelbindungen durch die Fähigkeit Malonsäureester, Blausäure u. s. w. anzulagern aus, desgleichen erfolgt die Reduktion dieser Doppelbindung leichter als die einer gewöhnlichen Kohlenstoffdoppelbindung.

Auch diese Additionsreaktionen sollen nach Thiele nach seinem bekannten Schema verlaufen, beispielsweise die Anlagerung von Blausäure derart:

$$\begin{array}{l} C = C = C = O \cdots \longrightarrow \\ \vdots \quad + \\ \quad HCN \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} C - C = COH & \longrightarrow & C - C - C = O \\ CN & & CN\ H \end{array}$$

(Erlenmeyer'sche Regel).

Das Zwischenprodukt, welches sich nach der Erlenmeyer'schen Regel umlagert, hat sich allerdings nicht fassen lassen, und diese Thiele'sche Deutung der Anlagerung war sowohl von Vorländer, als auch von Michael, die eine unter dem Einflusse des Carbonyls stattfindende direkte Anlagerung an die Kohlenstoffdoppelbindung vertraten, angefochten worden.

Ein Vorzug der Thiele'schen Auffassung des Additionsvorganges bestände darin, dass durch sie eine einheitliche Deutung für die experimentell feststehende Tatsache gegeben wäre, dass bei der Anlagerung von Blausäure, Ammoniak, Malonester, Chlorwasserstoffsäure u. s. w. an dieses System der Wasserstoff immer die Nachbarstellung des Carbonyls beansprucht; Beispiele:

$$\begin{array}{llll} C - C - C = O, & C - C - C = O, & C - C - C = O \text{ u. s. w} \\ CN\ H & NH_2\ H & Br\ H \end{array}$$

Es werden nämlich durch die am Carbonyl-Sauerstoff vorhandene Affinität, auf deren Wesen später noch näher eingegangen werden wird, nur Wasserstoff oder noch elektropositivere Elemente gebunden; der Wasserstoff geht natürlich bei der darauf folgenden Umlagerung an das benachbarte Kohlenstoffatom.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Anlagerung nach der Thiele'schen Regel erfolgt, möchte sich der Verfasser erlauben, die Anlagerung an das System

$$C = C - C = O$$

von einem anderem Gesichtspunkte aus zu betrachten, der zugleich den Zusammenhang dieser Additionsvorgänge mit

der im nächsten Kapitel behandelten Erscheinung der Tautomerie erkennen lassen soll.

Die Addition von Blausäure lässt sich im vorliegenden Falle nicht vermittelst freier Blausäure bewirken, die Anlagerung wird vielmehr derartig ausgeführt, dass man die alkoholische Lösung der Verbindung, die zur Reaktion gebracht werden soll, mit wässriger Cyankaliumlösung kocht; desgleichen erfolgt die Addition des Malonesters vermittelst der Alkaliverbindung. Würde sich das Cyankalium entsprechend der Thiele'schen Auffassung anlagern, so kämen wir zu folgendem Verbindungsschema:

$$\begin{array}{l} C - C = COK; \\ CN \end{array}$$

es ist sofort ersichtlich, dass wir hier das uns auf dem Gebiete der Tautomerie so häufig entgegentretende Enol-Schema vor uns haben. Wird die Alkaliverbindung in die Wasserstoffverbindung übergeführt, — was zum grossen Teil schon durch die hydrolytische Spaltung, die durch das anwesende Wasser bedingt ist, geschieht, — so tritt, da bei der Wasserstoffverbindung das Enol-Ketogleichgewicht gewöhnlich fast vollkommen zu Gunsten der Ketoverbindung verschoben ist, Umlagerung des Enols in die Ketoverbindung ein.

$$\begin{array}{l} C - C = C - CH \longrightarrow C - C - C = O \\ CN \qquad\qquad\qquad\quad CN\ H \end{array}$$

Von diesem Standpunkte aus betrachtet, würde also die Thiele'sche Auffassung der Anlagerung von Blausäure u. s. w. an dieses System auf die Annahme der intermediären Bildung einer Enolverbindung hinauskommen; damit wäre zugleich eine vorzügliche Erklärung für die Tatsache gegeben, dass die Anlagerung von Blausäure sowie von Malonester nur vermittelst der Alkaliverbindungen erfolgt, da bekanntlich die Enolform durch Alkaliionen gebildet wird. Voraussetzung für die Richtigkeit dieser Ueberlegungen ist natürlich, dass die Alkaliverbindungen dieser Körper die Enolkonstitution besitzen. Es gibt nun allerdings Forscher, die an der Ansicht festhalten, dass beispielsweise der Natriumverbindung des Acetessigesters die Formel:

$$CH_3COCHNaCOOC_2H_5$$

zukommt, die überwiegende Zahl der auf dem Gebiete der Tautomerie arbeitenden Forscher aber nimmt im Gegensatz hierzu an, dass in diesen Fällen das Alkalimetall nicht an Kohlenstoff, sondern an Sauerstoff gebunden ist, d. h. dass den Metallverbindungen durchweg die Enolform zu Grunde liegt; die Richtigkeit dieser Anschauung ist besonders durch die neueren physikalischen Methoden zur Unterscheidung der Enol- von der Ketoform in allen bisher untersuchten Fällen sichergestellt. Gestützt auf diese allerdings hypothetische Annahme, hält es der Verfasser für höchst wahrscheinlich, dass die an das System

$$C = C - C = O$$

vermittelst Alkali erfolgenden Additionen nach dem Thiele-schen Schema verlaufen, insofern als das Alkali am Carbonylsauerstoff unter Bildung einer Enolverbindung angreift.

Dagegen dürften sich die Halogenwasserstoffe, deren Addition ja auch bei gewöhnlichen Kohlendoppelbindungen erfolgt, direkt an die doppelte Bindung ohne vorherige Bildung des Enols anlagern. Gegen die Auffassung der Addition dieser Körper nach Thiele liesse sich ausser gewissen theoretischen Gründen vor allem der gewichtige Einwand erheben, warum sich nicht in diesen Fällen die Enolverbindungen analog dem Stilbendiol vermittelst der Acetylverbindungen nachweisen lassen sollten; kurz der Verfasser vertritt den Standpunkt, dass die Additionen an das System $C = C - C = O$ auf zweifache Weise erfolgen können.

Dass die Thiele'sche Regel keineswegs allgemeine Giltigkeit beanspruchen kann, dass sie vielmehr bei einer Reihe von Additionsreaktionen Modifikationen erleidet, hat Thiele selbst zugeben müssen.

So fand er beispielsweise, dass sich Blausäure, Malonester und andere Verbindungen an das System

$$C = C - C = C - C = O$$

nicht derartig

$$\begin{matrix} C - C = C - C - C = O, \\ CN \qquad\quad H \end{matrix}$$

sondern folgenderweise

$$C = C - \underset{CN}{C} - \underset{H}{C} - C = O$$

anlagern.

Besonderes Interesse aber beanspruchen Abweichungen von der Thiele'schen Regel, die bei der Addition von Halogenen an gewisse Systeme doppelter Bindungen beobachtet worden sind. So wies Hinrichsen[1]) nach, dass die Anlagerung von 2 Atomen Brom an den Cinnamylidenmalonsäuredimethylester entsprechend folgendem Schema:

$$C_6H_5CH = CH - CH = C \begin{cases} OCH_3 \\ | \\ C = O \\ C = O \\ | \\ OCH_3 \end{cases}$$

$$+ Br_2$$

$$\rightarrow C_6H_5\underset{Br}{CH} - \underset{Br}{CH} - CH = C \begin{cases} OCH_3 \\ | \\ C = O \\ C = O \\ | \\ OCH_3 \end{cases}$$

erfolgt.

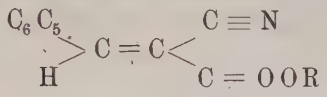
Derartigen offenkundigen Ausnahmen von der Thieleschen Additionsregel, die mehrfach bei analog gebauten Verbindungen[2]) aufgefunden worden sind, liegt, wie vor allem aus den Arbeiten von Bauer[3]) hervorgeht, eine allgemeine Gesetzmässigkeit zu Grunde. Kohlenstoffdoppelbindungen, die durch unmittelbare Nachbarschaft unter dem Einfluss gewisser Radikale vor allem von $C = O$, $C \equiv N$, $N \begin{matrix} = O \\ = O \end{matrix}$ ferner des Phenyls, der Halogene u. s. w. stehen, verhalten sich gegen die Anlagerung von Halogenen mehr oder minder

[1]) Ber. **37**,1120.

[2]) Michael u. Leighton, Journ. f. pr. Chem. **68**,521.

[3]) Ber. **37**,3317; Journ. f. pr. Chem. **72**,201.

passiv, je es kann wie beispielsweise beim α-Cyanzimmtsäureester



der Fall eintreten, dass sich Brom überhaupt nicht mehr lagern lässt.

Es würde zu weit führen, wollte der Verfasser noch andere Arbeiten auf diesem Gebiete in den Bereich seiner Betrachtungen ziehen, nur eine für die Pyridinchemie wichtige Erscheinung soll noch besprochen werden.

Durch die sogenannte Hofmann'sche Abbaumethode cyklischer Amine gelangt man zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen, so z. B. vom Piperidin zum Piperylen. Diesem Kohlenwasserstoff von der empirischen Zusammensetzung C_5H_8 war die Formel

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH = CH_2$$

zugeschrieben worden; auf Grund der Unfähigkeit dieses Körpers sich entsprechend dem Cyclopentadïen mit Benzaldehyd zu kondensieren, bezweifelte Thiele[1]) diese Formel und wies durch vorsichtige Oxydation mit Permanganat, wobei keine Spur von Malonsäure, sondern nur Ameisensäure und Essigsäure gebildet wurde, in der Tat nach, dass dem Piperylen die Konstitution

$$H_2C = CH - CH = CHCH_3$$

zukäme.

Es ist eine allgemeine Erscheinung, dass bei Systemen von doppelten Bindungen Verschiebungen der Doppelbindungen eintreten und zwar wird hierbei die Bildung konjugierter Systeme bevorzugt; hierher gehören u. a. auch die besonders von den Hydropiperinsäuren bekannten Umlagerungen der β γ — in die α β — ungesättigten Säuren.

Durch die Hypothese von den Partialvalenzen wird diese Tatsache dadurch erklärt, dass die konjugierten Systeme durch die Absättigung von Affinitätsresten gesättigter und daher stabiler sind.

---

[1]) Ann. **319**,226.

Ueber Tautomerie[1]).

Bei der Fülle der Arbeiten über die Erscheinung der Tautomerie kann an dieser Stelle natürlich nur eine knappe Darstellung einiger besonders wichtiger Tatsachen und Theorien gegeben werden.

Man hatte beobachtet, dass gewisse Isomerien, deren Existenz sich auf Grund strukturchemischer Betrachtungen voraussehen liess, nicht verwirklicht werden konnten, so erhielt man beispielsweise bei synthetischen Reaktionen, die zu Verbindungen von der Atomgruppierung $C = C - OH$ führen sollten, gewöhnlich Körper, denen, wie auf anderem Wege festgestellt worden war, die Konstitution

$$\begin{matrix} C - C = O \\ H \end{matrix}$$

zu Grunde liegen sollte. Es wurde daher als Regel[2]) angenommen, dass Atomgruppierungen der ersten Art labil wären und sich unter Wanderung des Wasserstoffatoms und Verschiebung der doppelten Bindung sofort bei der Entstehung in die zweite Form umlagerten; wurde in diesen Verbindungen dieses sogenannte leicht bewegliche Wasserstoffatom durch andere Radikale ersetzt, so waren in der Regel beide Isomeren existenzfähig.

Zur Erklärung dieser Erscheinung war u. a. die Hypothese[3]) aufgestellt worden, dass den Wasserstoffverbindungen dieser Körper überhaupt keine bestimmte Konstitution zukäme, dass vielmehr das bewegliche Wasserstoffatom fortwährend pendelartige Bewegungen zwischen den beiden Plätzen, die ihm zukommen konnten, ausführen sollte. Diese Oscillationstheorie war aber schon lange aufgegeben worden, bevor es noch einer Reihe von Forschern[4]) fast gleichzeitig

---

[1]) Literaturübers. siehe: W. Wislicenus, Ueber Tautomerie, Stuttg. 1898; ferner Meyer-Jacobsohn, Lehrb. d. org. Chemie, II. Aufl. Leipzig 1907. I. Bd. S. 118 ff.

[2]) Erlenmeyer, Ber. **13**,309.

[3]) Laar, Ber. **18**,652; **19**,732.

[4]) Claisen, Ann. **291**,25. Hantzsch u. Schultze, Ber. **29**,669; 2251; Hollemann, Rec. trav. chim. **14**,121; **15**,356, 365; Knorr Ann. **293**,70; W. Wislicenus, Ann. **291**,147.

gelang, durch die Isolation beider tautomeren Formen ihre Unhaltbarkeit zu erweisen. Immerhin ist die Zahl der Fälle, bei denen die Sondereristenz beider Formen unzweifelhaft nachgewiesen worden ist, gering gegenüber den zahlreichen Tautomerieerscheinungen, in denen den chemischen Umsetzungsformen nur eine Erscheinungsform entspricht; hierher gehört unter anderem auch der wichtigste Repräsentant dieser Körperklasse, der Acetessigester.

Was die Konstitution dieses Körpers anbetrifft, so war für den freien Acetessigester fast allgemein die Franklandsche Ketonformel angenommen worden (nahm man ein Gleichgewicht beider Formen an, so war wenigstens das Gleichgewicht fast vollkommen zu Gunsten der Ketonformel verschoben); dagegen war die Frage nach der Konstitution der Natriumverbindung lange heftig umstritten.

Das gewöhnliche Verfahren, die Konstitution dieser Körper zu ermitteln, bestand darin, den Körper durch chemische Reaktionen in Derivate, deren Konstitution sich leicht bestimmen liess, überzuführen; diese Methode der Konstitutionsbestimmung war bei der leichten Umwandlungsfähigkeit dieser Körper zweifellos unzuverlässig und führte tatsächlich häufig zu widersprechenden Schlussfolgernngen; immerhin muss anerkannt werden, dass auch mit Hilfe der chemischen Methoden der Konstitutionsbestimmung, von denen als Beispiel nur die Eisenchloridreaktion zur Erkennung der Enolform angeführt werden soll, eine Reihe gesicherter Resultate erzielt worden sind.

Besonders aussichtsvoll scheinen daher die in neuerer Zeit benutzten physikalischen Methoden zu sein, da bei diesen der gewaltsame Eingriff in den molekularen Bau dieser Körper vermieden wird. Es soll hier nur auf die spektrochemischen Untersuchungen von Brühl[1]) hingewiesen werden, der u. a. den Nachweis führte, dass die Molekularrefraktion des freien Acetessigester für die Ketonform, die der Natriumverbindung dagegen für die Enolform spricht,

[1]) Ber. **38**,220.

eine Feststellung, die auch auf Grund anderer Erscheinungen und vor allem durch die Analogie mit den Nitroparaffinen höchst wahrscheinlich ist.

Der Säurecharakter der Nitroparaffine war von ihrem Entdecker V. Meyer[1]) dahin gedeutet worden, dass unter dem Einfluss der stark elektronegativen Nitrogruppe ein Wasserstoffatom am Nachbarkohlenstoff die Fähigkeit erlangt haben sollte, sich analog dem Hydroxylwasserstoff gegen Metallatome austauschen zu lassen; nach dieser Auffassung kam beispielsweise der Natriumverbindung des Nitroaethans die Konstitutionsformel

$$CH_3\,CHNaNO_2$$ zu.

Nachdem es Hollemann[2]) sowie Hantzsch und Schultze[3]) fast gleichzeitig gelungen war, das Phenylnitromethan in zwei isomeren Formen — einem Elektrolyten und einem Nichtelektrolyten — zu isolieren, wiesen Hantzsch[4]) und seine Schüler nach, dass die Salzbildung bei diesen sogenannten Pseudosäuren unter Konstitutionsänderung erfolgt, und zwar wurden von ihm für die Metallverbindungen der Nitroparaffine folgende beiden Konstitutionsformeln in Betracht gezogen:

$$-CH-N\begin{cases}O\\ONa\end{cases}$$

$$-CH-N-ONa;$$
$$\quad\;\; \diagdown\!\diagup$$
$$\quad\;\; O$$

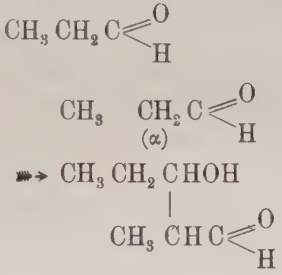
von diesen Formeln dürfte die erstere, die schon früher von Michael[5]) und Nef[6]) theoretisch begründet worden war, die ansprechendere sein. Im Acetessigester ist die Vertretbarkeit eines Wasserstoffatoms durch Metalle durch die vereinigte Wirkung zweier Karbonylgruppen bedingt; fassen wir

---

[1]) Ann. **180**,112.
[2]) Litter. s. o.
[3]) desgl.
[4]) s. u. a. Ber. **32**, 575.
[5]) Jour. f. pr. Chem. **37**,507.
[6]) Ann. **270**,330; **280**,263,290.

nun den Fall ins Auge, dass nur eine C = O-Gruppe vorhanden ist, so ist zwar, wie auch leicht erklärlich, die Fähigkeit der Tautomerie stark zurückgedrängt, aber der Einfluss des Karbonyls macht sich auch hier noch deutlich geltend und zwar in einer Weise, die für die synthetische Chemie von der allergrössten Wichtigkeit ist.

So zeigten Lieben[1]) und seine Schüler, dass die sogenannte Aldolkondensation der Aldehyde immer unter Verknüpfung der einen Aldehydgruppe mit dem α-Kohlenstoffatom eines zweiten Aldehydmoleküls erfolgt.
Beispiel:



Die gleiche Erscheinung wird bei den äusserst wichtigen Kondensationen der Säureester oder Ketone vermittelst Natrium bezw. Natriumaethylat beobachtet; auch hier ist, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, ein Wasserstoffatom am Nachbarkohlenstoff der Karbonyls leicht beweglich. Desgleichen hat sich bezüglich der Halogenierung von (aliphatischen) Säuren die Gesetzmässigkeit ergeben, dass die Substitution stets in α-Stellung zum Carbonyl erfolgt, so liefert z. B. die Propionsäure bei der Bromierung:

$$CH_3\,CH\,Br\,COOH$$

α-Brompropionsäure.

Diese Tatsachen, deren noch eine ganze Reihe anderer hinzugefügt werden könnte, sollen genügen.

Wenn wir das im vorangehendem Abschnitt Vorgebrachte kurz zusammenfassen, so können wir sagen, dass die Erscheinung der Tautomerie in enger Beziehung mit der

[1]) **Monatsh. d. Chem. 22,289.** (Zusammenf.)

Ungesättigtheit der betreffenden Verbindungen steht und zwar sind die weitaus wichtigsten Tautomeriefälle durch die Anwesenheit der ungesättigten Radikale

$$C = O,\ N \begin{matrix} = O \\ = O, \end{matrix} \quad C \equiv N$$

bedingt; unter dem Einflusse dieser (oder analoger) Gruppen hat ein Wasserstoffatom am Nachbarkohlenstoff eine sogenannte Beweglichkeit erlangt, die sich entweder in der tautomeren Umlagerung oder in dem leichten Fortgang dieses Wasserstoffs bei synthetischen Reaktionen äussert.

Es ist wichtig zu bemerken, dass diese Eigenschaft nicht durch sogenannte negative Radikale schlechtweg sondern, — worauf vor allem Vorländer[1]) hinwies, — durch ungesättigte Radikale hervorrufen wird; den Halogenen ermangelt diese Fähigkeit, wenigstens zeigt beispielsweise das Wasserstoffatom des Chloroforms keine merkliche Beweglichkeit.

Diese Eigentümlichkeit der ungesättigten Radikale liesse sich übrigens nach Thiele[2]) aus seiner Lehre von den Partialvalenzen ableiten. Betrachten wir z. B. den Essigester vom Thiele'schen Standpunkte aus:

$$CH_3 - \overset{\overset{OCH_3}{|}}{C} = O$$

(Die Punkte deuten Affinitätsreste an),

so ist die Annahme äusserst naheliegend, dass der am Kohlenstoffatom vorhandene Affinitätsrest auf das Nachbarkohlenstoffatom wirkt und dort einen gewissen Affinitätsbetrag für sich zu beanspruchen sucht, die Folge hiervon ist, dass dieses Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom lockerer gebunden hält[3]); folgendes Schema dürfte diese Vorstellung zum Ausdruck bringen.

$$H\cdot\cdot H_2C = \overset{\overset{OR}{/}}{C} = O\cdot\cdot\cdot$$

[1]) Ann. **320**,108.
[2]) Ann. **306**,117.
[3]) Bezw. es tritt Dissociation ein.

Diese schematische Vorstellung kann übrigens — nach Ansicht des Verfassers — beim Aufsuchen des beweglichen Wasserstoffs vortreffliche Dienste leisten, so lässt sich leicht zeigen, warum durch Einführung ungesättigter Radikale wie

$$N\overset{=O}{=O},\quad C=O,\quad S\overset{=O}{-OH}$$

in den Benzolkern das Wasserstoffatom in Metastellung leichter beweglich wird, während bekanntlich die Einführung von Halogenen, Aminen, Alkylen u. s. w. leichtere Beweglichkeit in Ortho- und Parastellung bewirkt; auch in diesem Falle zeigt sich ein Unterschied in der Wirkung der ungesättigten Radikale

$$N\overset{=O}{=O},\quad C=O,\quad S\overset{=O}{-OH}$$

von der Halogene[1]).

Was die theoretischen Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus der tautomeren Umlagerungen anbetrifft, so hat sich eine einheitliche Deutung dieser Erscheinung bisher nicht geben lassen; im Gegenteil, mit dem Anwachsen des Beobachtungsmaterials hat man auch auf diesem Gebiete die Erfahrung gemacht, dass die Verhältnisse komplizierter liegen, als man ursprünglich annahm.

Bevor aber der Verfasser hierauf näher eingeht, soll erst noch eine kurze Diskussion der Hypothesen über das Wesen der chemischen Affinität mit ausschliesslicher Berücksichtigung der organischen Chemie stattfinden.

Die verschiedenen naturwissenschaftlichen Disziplinen haben es von jeher als ihre Hauptaufgabe betrachtet, die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen auf möglichst wenige hypothetische Prinzipien zurückzuführen. Einen solchen grossen Versuch stellt die Elektronentheorie dar, eine Hypothese, die, wurzelnd in der elektromagnetischen Theorie des Lichtes von Maxwell, auf dem Boden der modernen Physik

[1]) Uebersicht über die Benzolsubstitutionen, siehe Flürscheim, Journ. f. pr. Chemie **66**,321; **71**,497.

emporgewachsen ist, ohne dass wir von einem eigentlichen Begründer derselben sprechen können.

An der Entwicklung dieser theoretischen Vorstellungen hat die Chemie speziell mit der Aufstellung der Ionentheorie einen grossen Anteil gehabt; die Verallgemeinerung der zuletzt genannten Theorie hat in neuester Zeit immer mehr der Anschauung Geltung verschafft, auch die chemische Anziehungskraft als elektrisches Phänomen aufzufassen.

Im Anschluss an diese hypothetischen Vorstellungen war besonders von Vertretern der physikalischen Chemie die Behauptung aufgestellt worden, dass alle chemischen Reaktionen Ionenreaktionen wären, ein Standpunkt, der aber mehrfach Widerspruch beispielsweise von Seiten Nernst's[1]) erfahren hat. Auch nach Ansicht des Verfassers gibt es vor allem in der organischen Chemie zahlreiche Reaktionen, die schwerlich als Ionenreaktionen (im gewöhnlichen Sinne) angesprochen werden können.

In einem früheren Abschnitte war eine kurze Darstellung der Werner'schen Auffassung der Affinität gegeben worden; auf Grund dieser Vorstellung gelangt man u. a. bei den ungesättigten organischen Verbindungen zu der Annahme von Affinitätsresten, eine Anschauung, die besonders durch die späteren Arbeiten von Thiele gestützt wurde und durch sich, wie mehrfach gezeigt worden war, zahlreiche Tatsachen der organischen Chemie befriedigend erklären liessen.

Ein ungesättigtes System besitzt die Fähigkeit der Addition, so vermag z. B. $S(=O)_2(=O)$ ein Mol Wasser entsprechend folgendem Schema zu addieren:

$$S(=O)_2(=O) \rightleftharpoons S(=O)(OH)_2;$$

$$\overset{+}{O}H\ H$$

[1]) z. B. Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl. Seite 530 unten.

ganz analog könnte man sich die Addition die Anlagerung beispielsweise von HCN an das ungesättigte System C = O folgenderweise vorstellen:

$$\begin{array}{l} C = O \longrightarrow C - OH \\ \overset{+}{C}N\ H \qquad\quad CN \end{array}$$

Da die Anlagerung bei den angeführten ungesättigten Systemen in ganz bestimmten Sinne (das Alkali oder der Wasserstoff wird immer am Sauerstoff addiert) erfolgt, so liegt es nahe, von einer bipolaren Anordnung von Affinitätsresten entgegengesetzt elektrischer Natur ($\overset{+-}{SO_3} - \overset{+-}{CO}$) zu sprechen.

Gegen die Erklärung der zuletzt angeführten Anlagerung ohne Vermittlung von Ionen könnte man den bekannten Baker'schen Versuch, dass sich NH_3 und HCl bei möglichst vollkommenen Wasserausschluss nicht vereinigen, entgegen halten. Der Verfasser steht auch auf dem Standpunkt, dass sich undissoziierte Blausäure indifferent verhalten und nicht angelagert werden wird, es müssen vielmehr von dieser Verbindung Ionen, die mit den bipolar geordneten Affinitätsresten unter Addition reagieren, und daher auch eine gewisse Menge eines dissociierenden Lösungsmittel — falls der Körper nicht wie H_2O selbst schwacher Elektrolyt ist — vorhanden sein; andererseits tritt aber bei derartigen ungesättigten Systemen durch dissociierende Lösungsmittel Ionenbildung, die auf Kosten der Affinitätsreste erfolgt, ein, es werden daher Reaktionen derartiger Affinitätsreste durch dissocierende Lösungsmittel, wenn die Konzentration derselben einen gewissen Betrag überschreitet, behindert werden.

Bei derartiger Auffassung des Reaktionsmechanismus haben wir es hier nicht mit einer gewöhnlichen Ionen-, sondern mit einer Additionsreaktion, die allerdings unverkennbare Verwandtschaft mit den echten Ionenreaktionen zeigt, zu tun; selbstverständlich treten bei diesen Systemen auch echte Ionenreaktionen auf, auch lässt sich die Frage,

welche von beiden Reaktionen vorliegt, nicht immer entscheiden.

Gehen wir jetzt zu dem ungesättigten System C = C, das sowohl Wasserstoff als auch Halogene anlagert, über, so können wir hier schwerlich von einer bipolaren Anordnung entgegengesetzter Affinitätsreste sprechen (bei den System C = C — C = O und analogen Fällen sind die Affinitätsrete natürlich bipolar entgegengesetzt geordnet): in diesen Fällen, wo nur das träge Kohlenstoffatom reagiert, ist die Werner'sche Auffassung der Affinität speziell ihr Vergleich mit der Gravitation besonders treffend; da die vier Plätze um das Kohlenstoffatom nicht besetzt sind, so geht von dem Atom eine anziehende Kraft aus. Selbstverständlich steht einer Deutung der Reaktion als elektrischen Vorgang nichts im Wege — es wird auch bei diesem System nicht gewöhnlicher, sondern nur nascierender Wasserstoff addiert, desgl. erfolgt die Anlagerung von Brom vor allem im Sonnenlichte [1]) —, es liegt aber sicherlich keine Ionenreaktion in gewöhnlichem Sinne vor.

Kurz die Werner'sche Auffassung der chemischen Anziehungskraft, nach welcher die auf Ionenspaltung basierenden Umsetzungen nur Spezialfälle sind, denen zahlreiche Additionsreaktionen gegenüberstehen, dürfte den vom Verfasser in den früheren Kapiteln vorgebrachten Tatsachen am besten Rechnung tragen.

Es lag natürlich nahe, die Umwandlung tautomerer Formen mit Hilfe der modernen elektrochemischen Theorien zu erklären, dies ist in der Tat mehrfach versucht worden so z. B. von Goldschmidt[2]), Knorr[3]), Wislicenus[4]), immerhin liegt ein einfaches Dissociationsgleichgewicht in der Regel nicht vor; die im Folgenden entwickelten Vor-

---

[1]) Vollk. Analogie m. d. Anlagerung von H' und Cl' — an Stelle von undiss. HCl — an ungesätt. Systeme.

[2]) Ber. **23**,253.

[3]) Ber. **28**,708—709 Anm.; Ann. **293**,34 ff. u. 100; Ber. **30**,2388.

[4]) Ann. **291**,176.

stellungen dürften den bisher beobachteten Tatsachen am besten entsprechen.

Die eigentlichen Ketone (ev. Aldehyde) und Nitroparaffine dargestellt durch das Schema CH_2CO und CH_2NO_2 sind, von einer wahrscheinlich vorhandenen, aber äusserst geringen Dissociationsfähigkeit abgesehen, Nichtelektrolyte, besitzen dagegen bipolar geordnete Affinitätsreste entgegengesetzt elektrischer Natur und sind mit den Säureanhydriden durch vollkommene Analogie verknüpft. Den Säureanhydriden entsprechen Säuren, deren Bildung nur durch Addition (in der Regel) von Wasser an die Anhydride erfolgen kann; die Säureformen der Ketone und Nitroparaffine stellen die Enole und aci-Nitrokörper dar, in diesem Falle aber kann die Säurebildung ausser durch Addition dissociierender Lösungsmittel intermolekular erfolgen.

Diese Umlagerung stellt sich nach der alten Affinitätsauffassung als eine Wanderung des Wasserstoffatoms vom α-Kohlenstoff zum Sauerstoff und umgekehrt unter Verschiebung der doppelten Bindung dar:

$$CH_2NO_2 \rightleftharpoons CH=N\overset{O}{\underset{OH}{}}$$

Diesen Vorgang würde man sich am besten[1]) unter Zuhilfenahme von Vorstellungen, die sich auf der kinetischen Gastheorie aufbauen, erklären; das leicht bewegliche Wasserstoff vollführt Schwingungen, wobei es bei der Ueberschreitung der mittleren Weglänge in den Anziehuugsbereich des anderen Atoms gelangen kann. Der Verfasser gibt aber folgender auf elektrochemischer Grundlage beruhenden Deutung, die den Tatsachen vorzüglich Rechnung trägt, den Vorzug.

Doppelte Bindungen erfahren, wie früher ausgeführt, vielfach Verschiebungen und zwar in dem Sinne, dass sich des untergebenen Verhältnissen stabile System d. i. ein solches bei dem die innere Absättigung der Affinitäten am grössten ist, bildet.

---

[1]) Dimroth, Ann. **355**,19.

Ganz ähnlich liegt der Fall hier, ungesättigte Systeme von bipolar geordneten Affinitätsresten entgegengesetzter Natur addieren Wasser unter Säurebildung, wobei Wärmeabgabe d. i. Energieverlust eintritt; dieser Energieverlust ist ein Massstab für die Tendenz der Säurebildung; auch die Systeme CH_2CO und CH_2NO_2 sind nicht vollkommen stabil und haben eine mehr oder weniger grosse Tendenz in die Säureform überzugehen. Im Schmelzflusse oder in Lösung (und zwar auch in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln[1]). erfolgt spontan Umlagerung, bis sich die Spannkräfte im Molekül das Gleichgewicht halten. Dieser Gleichgewichtzustand ist abhängig von Temperatur, Lösungsmittel und Konzentration und kann natürlich graduell grosse Verschiedenheiten aufweisen, ganz analog den Gleichgewichten z. B. der konz. Schwefelsäure

$$H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_2O$$

oder der Kohlensäure

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3.$$

Dass die tautomeren Umlagerungen gegenüber anderen Umlagerungen mit so grosser Leichtigkeit erfolgen, ist, wie schon von seiten mehrerer Forscher behauptet wurde, wahrscheinlich durch die Anwesenheit freier Ionen bedingt. Folgendes schematisches Beispiel soll den möglichen Reaktionsverlauf bei gewissen Tautomeriefällen darlegen.

Das System $O = XCH_2$ bildet z. B. im Schmelzflusse äusserst geringe Mengen von Ionen $O = XCH'H$; das Ion $O = XCH'$ ist unter den herrschenden Bedingungen nicht beständig, es machen sich Spannkräfte elektromagnetischer Art geltend, die unter Verschiebung der Doppelbindung eine Umlagerung des negativen Ions bewirken ($O = X - CH' \rightleftarrows HC = X - O'$), derartig, dass schliesslich ein Gleichgewichtszustand von 4 Formen resultiert: undiss. $O = X - CH_2$, diss. $O = XCH'H$ (kaum vorhanden), undiss. $HC = XOH$,

[1]) Es soll dahin gestellt bleiben, ob nicht Spuren eines dissoziierenden Lösungsmittels vorhanden sein müssen.

diss. $HC = XO'H$. Bei möglichst vollständigen Ausschluss von dissoziierenden Lösungsmitteln sind fast nur die beiden undissoziierten Formen vorhanden.

Bei Zusatz von Alkali erfolgt Neutralisation, d. i. eine unmessbar schnell verlaufende Ionenreaktion, es wird wieder ein Teil des undiss. $O = X - CH_2$ in den Ionenzustand übergeführt, es werden daher wieder die Spannkräfte im negativen Ion wirksam, die zu einem neuen Gleichgewicht, das in diesem Falle zu gunsten der dissoziationsfähigeren Form verschoben worden ist, führen.

Nun ist in einem früheren Abschnitte dieses Aufsatzes erwähnt worden, dass doppelte Bindungen eine gewisse Starrheit des Moleküls bedingen (Cis-Trans-Isomerie der Aethylenverbindungen), es wird daher den Spannkräften, die die Umlagerung verursachen, ein gewisser Widerstand geleistet und es ist dadurch die Möglichkeit der vorübergehenden Existenz der labilen Form in Lösung gegeben. Dieses wäre eine Erklärung des langsamen Neutralisationsphänomens von Hantzsch.

Diese Art der Tautomerie wird aber keineswegs immer auftreten. Ist z. B. die Tendenz zur Säurebildung äusserst gering, sind z. B. die Spannkräfte zu schwach, um die Starrheit der Doppelbindung zu überwinden, so wird den Verbindungen im freien Zustande nur z. B. die Anhydrid- d. i. die Ketonformel zukommen; es kann aber durch Addition eines dissoziierenden Lösungsmittels die Säureform entsprechend

$$CH_2CO + H_2O \rightleftarrows CH_2C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

gebildet werden.

$CH_2C(OH)_2$ zerfällt aber zum allergrössten Teil in $CH = COH + H_2O$, ein Zerfall, der nicht verwundern kann; auch N_2O_5 liefert durch Addition von H_2O nur HNO_3, während H_3NO_4 sich nicht nachweisen lässt, ebenso können wir annehmen, dass an einem Kohlenstoff in der Regel nur eine dissoziationsfähige Hydroxylgruppe haftet.

Das Charakteristische dieser Art der Tautomerie dürfte sein, dass sich die Säureform, das Enol, ebenso schwer isolieren lassen wird, wie z. B. das diesen Verbindungen vollkommen analoge H_2CO_3.

Auf Grund der eben entwickelten Vorstellungen liesse sich vielleicht auch eine Deutung des merkwürdigen, häufig entgegengesetzten Einflusses der Lösungsmittel auf das Keto-Enol-Gleichgewicht geben.

In dem Falle, wo erst durch dissozierende Lösungsmittel die Enolform gebildet wird, dürfte naturgemäss durch stärker dissoziierende Lösungsmittel eine Verschiebung des Gleichgewichtes zu gunsten der Enolform eintreten, dagegen braucht dieses bei der zuerst besprochenen, gewöhnlichen Art der Tautomerie nicht der Fall zu sein.

Die Addition von H_2O an Säureanhydride wie z. B. an CO_2 oder P_2O_5 führt zu einem Gleichgewicht, das wir als Sättigungsgleichgewicht bezeichnen wollen. Die gebildeten Säuren besitzen die Fähigkeit zu dissoziieren: zwischen dem Dissoziationsgleichgewicht und dem Sättigungsgleichgewicht, welches letztere in dem vorliegenden Falle der Tautomerie durch das Keto-Enol-Gleichgewicht dargestellt wird, besteht zwar ein Zusammenhang, immerhin müssen nach Ansicht d. V. beide Arten des Gleichgewichtes auseinandergehalten werden. Fassen wir z. B. den Fall ins Auge, dass durch das Sättigungsbestreben eine beträchtliche Menge eine Ketoverbindung in die Enolform umgewandelt worden ist, während das Dissoziationsvermögen des gebildeten Enols relativ gering ist, so lässt sich wohl einsehen, dass in diesem Falle durch stärker dissoziierende Lösungsmittel eine Verschiebung des Enol-Keto-Gleichgewichtes zu gunsten der Ketonformel eintreten kann.

Geht aus diesen Betrachtungen einerseits die grosse Bedeutung der Erscheinung der Tautomerie für die Auffassung der chemischen Affinität hervor, so macht sich andererseits der Mangel an Methoden, die eine exakte, quantitative Durchforschung dieses Gebietes ermöglichen, sehr stark fühlbar.

Theorie der Picolinkondensation[1]).

Vorländer[2]) hatte geglaubt, die sogenannte Picolinkondensation auf die Ungesättigtheit des Stickstoffs, insofern als dieser noch in den 5-wertigen Zustand übergehen kann, zurückführen zu können, wodurch in analoger Weise, wie dies von den ungesättigten Systemen C = O u. s. w. bekannt ist, die Beweglichkeit eines in bestimmter Stelle zum ungesätigten Radikal stehenden Wasserstoff hervorgerufen werden sollte. So einfach liegt aber, wie sich leicht einsehen lässt, der Fall nicht; die logische Schlussfolgerung der Vorländer'schen Ansicht wäre, dass sich ganz allgemein tertiäre Amine mit Aldehyden kondensieren lassen sollten, während sich diese Eigenschaft in Wirklichkeit auf Derivate tertiärer Amine beschränkt, die wie Pyridin und Chinolin das Stickstoffatom in derartiger Atomgruppierung

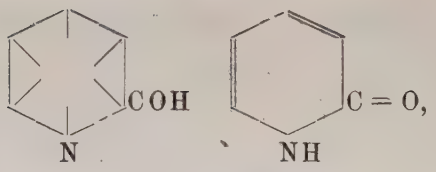
enthalten; es liegt nahe, hierin den Grund dieser Erscheinung zu suchen.

Es war früher erwähnt worden, dass der sogenannten Beweglichkeit des Wasserstoffatoms und der Erscheinung der Tautomerie die gleiche Ursache zu Grunde liegt; nun treten bei Aminen mit der oben angegebenen Atomgruppierung wie bei den Pyridin-, Chinolin-, Acridinverbindungen tautomere Umlagerungen auf, es ist von vornherein höchst wahrscheinlich, dass auch in diesen Fällen zwischen den erwähnten Erscheinungen ein innerer Zusammenhang bestehen wird.

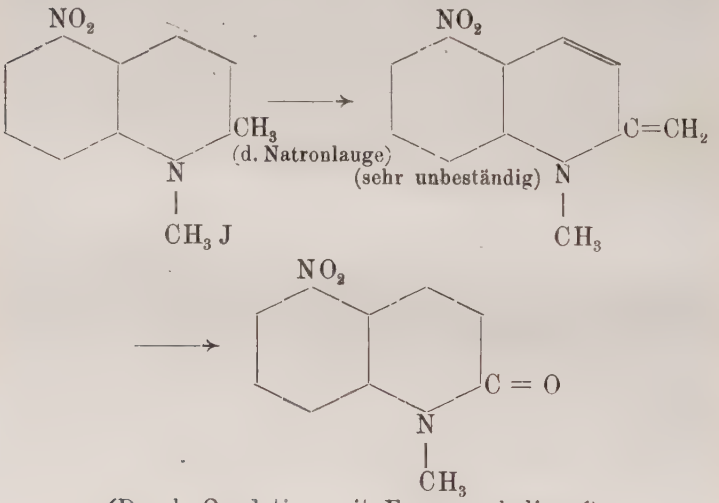
Von den Umlagerungen dieser Körperklasse sind vor allen zwei Arten bekannt, erstens die Umlagerung der α- und γ-Oxypyridine in Pyridone

[1]) Z. voll. Deut. d. Erschein. müsste noch das Benzolproblem besprochen werden, darauf kann an d. Stelle nicht eingegangen werden.

[2]) Ber. **35**,4142.



zweitens die vor allem von Decker aufgeklärten Umlagerungen der quaternären Basen dieser Amine; bei der letzteren Erscheinung herrscht allerdings eine gewisse Mannigfaltigkeit vor, bei genauerer Betrachtung erkennt man aber ohne weiteres ihre Wesensgleichheit, d. V. kann sich daher darauf beschränken, eine dieser Umlagerungen als Typus anzuführen:



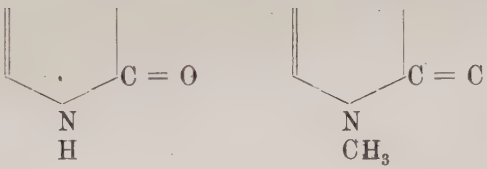
(Durch Oxydation mit Ferrocyankalium[1]).

Vergleichen wir diese beide Arten der Tautomerie miteinander, so zeigt sich besonders in der Anordnung der doppelten Bindungen völlige Analogie; wir haben es hier in beiden Fällen mit sogenannten chinoïden Umlagerungen zu tun.

Das Charakteristische dieser Umlagerungen ist, dass das Stickstoffatom aus der Gruppierung

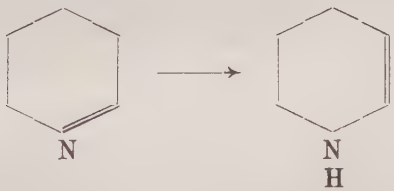
[1]) Decker, Ber. **38**,3, 2777; anal. Fall, Ber. **36**,2, 1564.

in ein normal gebundenes Stickstoffatom übergeht,



während dafür an anderer Stelle eine doppelte Bindung entstanden ist.

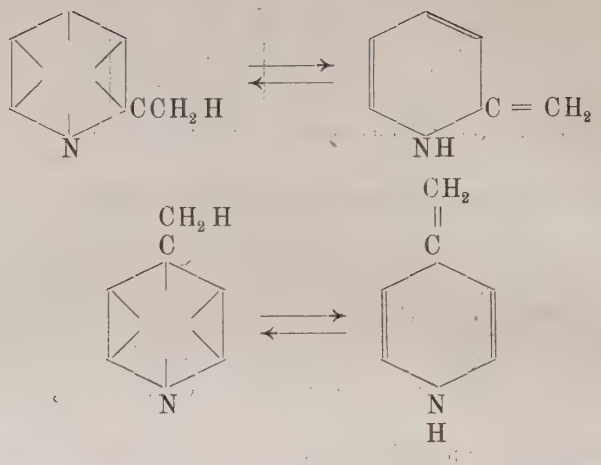
Es ist vielfach beobachtet worden, dass Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen labil sind, so lagert sich z. B. der erste der durch die folgenden Formeln wiedergegebene Körper unter Verschiebung der Doppelbindung in die zweite Verbindung um;



als ein weiteres Beispiel für diese Erscheinung wäre noch die bekannte Beckmann'sche Umlagerung zu erwähnen.

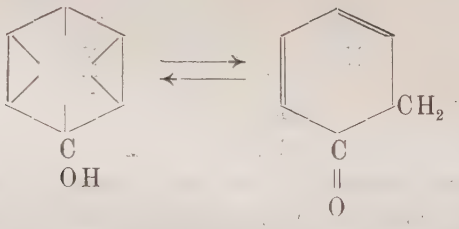
Wollte man diese Tatsachen etwa mit Hilfe der Baeyer'schen Spannungstheorie erklären, so könnte man von einem grossen Aufrichtungsbestreben eines derartig gebundenen Stickstoffatoms sprechen.

Würde beim α- oder γ-Picolin eine den bisher beschriebenen Umlagerungen analoge stattfinden, so würde sie entsprechend folgenden schematischen Darstellungen vor sich gehen:



Der Zusammenhang zwischen den oben angeführten Tautomerieerscheinungen und der Beweglichkeit des Wasserstoffs in gewissen Stellungen geht wohl aus diesen Schemen deutlich hervor.

Dass die tautomere Umlagerung in diesem Falle nicht eintritt, hat nach Ansicht des Verfassers den gleichen Grund, weshalb beim freien Phenol, welches doch eine Enolverbindung darstellt, das folgende Keto-Enolgleichgewicht nicht eintritt.

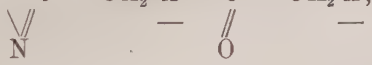


Die tautomeren Umlagerungen haben ihre Ursache in Spannkräften (elektromagnetischer Art): diese Kräfte, die beim Phenol gleichfalls wirken, müssen immer erst die Starrheit doppelter Bindungen überwinden; nun ist die Starrheit der Doppelbindungen des Benzolkerns eine besonders grosse und dieselbe wird erst dann überwunden, wenn, wie beim Phloroglucin, drei Enole im gleichen Sinne wirken d. i.

ihre Wirkung addieren; jetzt kann sich das Keto-Enolgleichgewicht einstellen.

Beim Pyridin liegen ganz analoge Verhältnisse vor; auch hier tritt die Umwandlung des Pyridinkernes erst ein, wenn wir die Spannkräfte, die durch den Stickstoff bedingt sind, verstärken; das tritt z. B. ein, wenn noch eine Enolgruppe, die Spannkräfte in demselben Sinne hervorruft, — das ist der Fall beim α- und γ-Oxypyridin — vorhanden ist.

Wir wissen aber, dass sich auch in den Fällen, wo wir, wie z. B. bei den Säureestern eine tautomere Umlagerung nicht annehmen, der Einfluss des Karbonyls (bei synthetischen Reaktionen) in einer sogenannten Beweglichkeit eines Wasserstoffs am α-Kohlenstoff äusserst; ganz analog liegt die Sache beim α-Picolin und diese Analogie hatte schon Henrich[1]), wie er durch das folgende Formelschema zeigte, herausgefunden:



seine sonstigen theoretischen Vorstellungen wurden wegen ihrer Unklarheit bezw. Unrichtigkeit von Vorländer mit Recht angegriffen.

Die Erscheinung, dass auch der Wasserstoff der Methylgruppe am γ-Kohlenstoff eine sogenannte Beweglichkeit besitzt, ist eng mit dem Benzolproblem verknüpft; während bei den aliphatischen gesättigten Ketten die Spannung, die durch ungesättigte Radikale hervorgerufen wird, nur am α-Kohlenstoff zum Ausdruck kommt, vermögen diese eigentümlichen, ungesättigten Ringsysteme derartige Spannungen auch nach entfernteren Stellen fortzupflanzen und zwar gilt die Regel, dass die durch irgend einen Substituenten hervorgerufene grössere Beweglichkeit des Wasserstoffs in ortho-Stellung auch in der para-Stellung zum Vorschein kommt.

---

[1]) Habilitationsschrift, „Ueber die negative Natur ungesättigter Radikale.“ Erlangen, 1900. S. 48.

Der Verfasser hat sich bei seinen Vorstellungen über das Wesen der Picolinkondensation hauptsächlich auf den Nachweis des Zusammenhanges bezw. der Analogie mit anderen Erscheinungen beschränkt; selbstverständlich liesse sich dieses Problem noch präciser behandeln, hierauf muss aber der Verfasser verzichten, ebenso wie er an dieser Stelle nicht auf den Mechanismus der Ladenburg'schen Reduktionsmethode, die keineswegs eine „selbstverständliche" Reaktion darstellt, bei der im Gegenteil eine ganze Reihe theoretischer Vorstellungen, die der Verfasser zum grössten Teil in den früheren Kapiteln dieses Aufsatzes behandelt hat, zum Ausdruck kommt.

Experimenteller Teil.

Königs und Happe[1]) hatten durch Kondensation von $\alpha\alpha'$-Dimethylpyridin mit Formaldehyd das $\alpha\alpha'$-Methyäthylolpyridin erhalten.

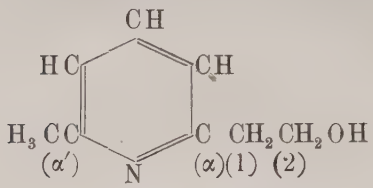
In der vorliegenden Arbeit wurde diese Kondensation in grösserem Massstabe wiederholt und eine Reihe von Derivaten des genannten Alkins dargestellt; ferner wurde das bis dahin nicht bekannte Kondensationsprodukt des $\alpha\alpha'$-Lutidins mit 2 Mol. Formaldehyd näher untersucht.

Das zur Verwendung gelangende $\alpha\alpha'$-Lutidin wurde aus dem rohen Chlorhydrat, das man bei der Darstellung von γ-Picolin aus dem technischen β-Picolin von Erkner nach der Methode von Ahrens[2]) in beträchtlichen Mengen als Nebenprodukt erhält, gewonnen. Zur weiteren Reinigung wurde das sehr scharf abgepresste salzsaure Salz in das Quecksilberdoppelsalz verwandelt und dieses durch Umkrystallisieren bis zum konstanten Schmelzpunkt 187—188° gereinigt. Aus dem Quecksilbersalze wurde die Base nach der bei den flüchtigen Pyridinbasen allgemein üblichen Methode isoliert. Der Siedepunkt des reinen, getrockneten Lutidins wurde bei 142—143½ unter 750 mm. Druck gefunden.

---

[1]) Ber. **36**, 2907 [1903], Dissertationsschrift München 1903.
[2]) Ber. **38**, 158.

$\alpha\alpha'$-Methyläthylolpyridin.



Die Darstellung dess $\alpha\alpha'$-Methyläthylolpyridins geschah in den wesentlichsten Punkten nach den Angaben von Königs und Happe. Es wurde $\alpha\alpha'$-Lutidin mit der theoretischen Menge Formaldehyd in 35prozentiger wässriger Lösung im geschlossenen Rohre 16—20 Stunden auf etwa 130° erhitzt; die erkalteten Röhren zeigten beim Oeffnen keinen Druck. Der wasserhelle Röhreninhalt wurde durch Wasserdampfdestillation von unverändertem Lutidin, das wieder zur Kondensation verwendet wurde, befreit, und die zurückbleibende wässrige Lösung des Alkins unter vermindertem Drucke möglichst vollständig eingeengt. Der Rückstand wurde mit Chloroform versetzt und mit Stangenpottasche getrocknet.

Happe gibt in seiner Dissertationsschrift an, dass sich das Alkin auch unter vermindertem Drucke nicht destillieren liesse, es würde hierbei vielmehr zum Teil unter Bildung von ungesättigter Verbindung zersetzt. Diese nach dem Verhalten analoger Alkine ziemlich unwahrscheinliche Angabe konnte vom Verfasser — wenigstens bei den von ihm angewendeten Drucken — nicht bestätigt werden; nach Vertreibung des Chloroforms ging bei der Destillation unter 17—18 mm. Druck ein ziemlich dünnflüssiger, farbloser Syrup über, der nach längerem Stehen zu einer schneeweissen, harten Krystallmasse erstarrte. Das Alkin wurde durch nochmalige Destillation im Vakuum gereinigt; es siedete bei 121—122° (korr.) unter 12 mm. Druck.

(Andere beobachtete Siedepunkte
(unkorr.) 119—120° bei 10 mm.
126—127,5° „ 16 mm.
132,5—133,5° „ 20 mm.)

Das zum zweiten Male destillierte Alkin begann in der Vorlage nach kurzer Zeit spontan zu krystallisieren; der Schmelzpunkt des festen Alkins lag bei ungefähr 55°. Der Zusatz von $^1/_{100}$norm. Permanganatlösung zeigte die vollkommene Abwesenheit von reaktionsfähiger Kohlenstoffdoppelbindung.

Analyse:

0,1543 gr. Substanz gaben:
0,3946 gr. CO_2
0,1152 gr. H_2O

$C_8H_{10}OHN$

Berechnet:	Gefunden:
C % = 70	69,75
H % = 8,09	8,35

Von Salzen wurde das Pikrat, das Happe nicht hatte krystallisiert erhalten können, sowie das Platin- und das Goldsalz dargestellt.

Das Pikrat

$C_8H_{10}OHN \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$

wurde erhalten durch Zusammenbringen ungefähr der berechneten Mengen Alkin und Pikrinsäure in absolut-alkoholischer Lösung und Fällen mit Aether; aus wenig absoluten Alkohol umkrystallisiert erhält man es in zarten hellgelben, rosettenförmig angeordneten Nadeln, aus einem Gemenge von Alkohol und Aether (2:3) dagegen in derben prismatischen Krystallen. Schmelzpunkt beider Formen 102 bis $102^1/_2{}^0$ (glatt).

Analyse:

0,1786 gr. Substanz gaben:
0,3024 gr. CO_2
0,0644 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % = 45,87	46,18
H % = 3,86	4,16

Das Platinsalz

$(C_8H_{10}OHN, HCl)_2PtCl_4$

wurde erhalten durch Zusatz von wässriger Platinchloridlösung zur konzentrierten salzsauren Lösung des Alkins. Aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert erhält man es in kleinen, körnigen Krystallen, die mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen wurden. Das getrocknete Salz zersetzt sich bei 183—185° unter Blähen. (Happe 196—98°).

Analyse:

0,2622 gr. Substanz gaben:
0,0742 gr. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 28,49	28,3.

Das Goldsalz

$C_8H_{10}OHN, HCl \cdot AuCl_3$

fällt auf Zusatz von verdünnter wässriger Goldchloridlösung in gelben Flocken aus. Aus Wasser umkrystallisiert erhält man es in flachen Nadeln. Schmilzt bei $153^1/_2$—154° unter vorangehendem Sintern ohne Zersetzung. (Happe 153—55°).

Analyse:

0,1408 gr. Substanz gaben:
0,0581 gr. Au

Berechnet:	Gefunden:
Au % = 41,33	41,26

Das Kondensationsprodukt von αα′-Lutidin mit 2 Mol. Formaldehyd.

Happe hatte sein durch Kondensation von αα′-Lutidin mit Formaldehyd erhaltenes Alkin als reines αα′-Methyläthylolpyridin behandelt; bei der vom Verfasser ausgeführten Destillation unter vermindertem Druck war aber im Destillationskolben ein zähflüssiger Rückstand geblieben, der etwa 15% des Rohalkins betrug. Die bei mehreren Konden-

sationen erhaltenen Rückstände wurden vereinigt und der Destillation unter verminderten Druck unterworfen, es ging dann die Hauptmenge bei 182—195° unter 15—16 mm. Druck als sehr zähflüssiger, schwach gelb gefärbter Syrup über. In Kältemischung und auf Animpfung mit einem Kryställchen $\alpha\alpha'$-Methyläthylolpyridin begann Krystallisation, jedoch blieben die Krystalle mit Syrup durchsetzt, auch wurde verdünnte Permanganatlösung durch die schwefelsaure Lösung des Alkins augenblicklich reduziert.

Zur Reinigung wurde das Alkin mit Aether durchgerührt und gewaschen und darauf in sehr wenig heissen Chloroform gelöst; zur erkalteten Lösung wurde soviel Aether hinzugefügt, bis gerade Trübung entstand. Aus dieser Lösung schieden sich auf Animpfung mit Rohalkin (spontan erst nach längerem Stehen) grosse prismatische Krystalle ab. Dieses krystallisierte Alkin siedete bei $185^1/_2$ bis $186^1/_2{}^0$ (korr.) bei 15 mm. Druck und begann nach kurzer Zeit in der gekühlten Vorlage spontan zu krystallisieren. Das nochmals aus Chloroform-Aether umkrystallisierte Alkin bildete prächtige, farblose prismatische Krystalle, die unter vorangehendem Sintern bei $73—74^1/_2{}^0$ schmolzen.

Dieses gereinigte Alkin enthält, wie die Prüfung mit verdünnter Permanganatlösung zeigte, keine reaktionsfähige Kohlenstoffdoppelbindung, auch ist es im Gegensatz zum Rohalkin kaum hygroskopisch.

Analyse:

0,1782 gr. Substanz gaben:
0,4220 gr. CO_2
0,1262 gr. H_2O

$C_9H_{13}O_2N$

Berechnet:	Gefunden:
C % = 64,62	64,58
H % = 7,84	7,92

Das Pikrat

$C_9H_{13}O_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$

wurde durch Zusatz der berechneten Menge Pikrinsäure in ätherischer Lösung zur alkoholischen Lösung des Alkins als gelbes Krystallpulver erhalten; aus Alkohol umkrystallisiert bildete es kleine gelbe Nädelchen, die mit Alkohol und Aether gewaschen wurden.

Schmelzpunkt $133^1/_2$—134^0 (glatt).

Analyse:

0,1234 gr. Substanz gaben:
0,2070 gr. CO_2
0,0480 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % = 45,42	45,6
H % = 4,07	4,34

Das Platinsalz

$(C_9H_{13}O_2N, HCl)_2PtCl_4$

wurde dargestellt durch Versetzen der salzsauren Lösung des Alkins mit wässriger Platinchloridlösung. Nach Eindunsten im Exsiccator erhält man es in grossen derben Krystallen, die aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert wurden; das mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene, sowie getrocknete Salz schmolz bei 171—173° unter Schäumen.

Analyse:

0,4850 gr. Substanz gaben:
0,1271 gr. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 26,19	26,2

Das Goldsalz

$C_9H_{13}O_2N, HCl \cdot AuCl_3$

fällt aus der salzsauren Lösung des Alkins auf Zusatz von verdünnter Goldchloridlösung erst nach einiger Zeit, even-

tuell nach Reiben mit dem Glasstabe an der Gefässwand in charakteristischen, glänzenden Blättchen aus, die mit wenig Wasser gewaschen, sowie getrocknet bei 141—142° schmolzen.

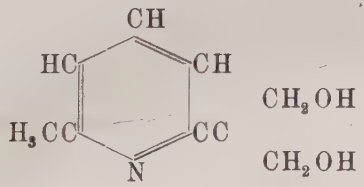
Analyse:

0,2413 gr. Substanz gaben:
0,0938 gr. Au

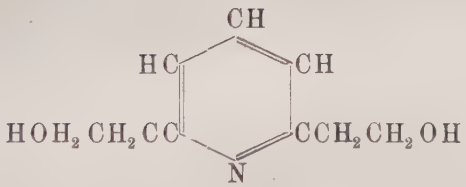
Berechnet:	Gefunden:
Au $^0/_0$ = 38,88	38,87

Dem Kondensationsprodukt vom αα′-Lutidin mit zwei Mol. Formaldehyd können zwei verschiedene Konstitutionsformeln zukommen:

I



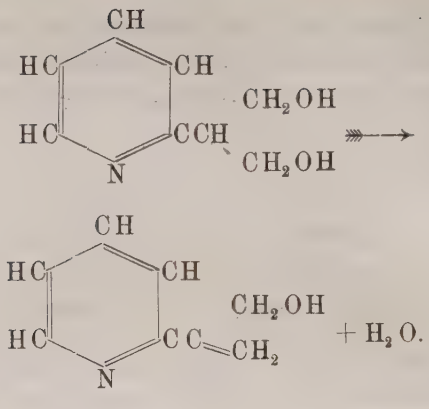
II



nach der ersten Formel wäre es ein αα′-Methylisopropyldiolpyridin, nach der zweiten ein αα′-Diäthylolpyridin. Gegen die erste Formel spricht erstens die von Lipp und Richard[1]) gefundene Tatsache, dass sich α-Isopropyldiolpyridin, erhalten durch Kondensation von α-Picolin mit zwei Mol. Formaldehyd, unter 10 mm. Druck nicht destillieren lässt, es zerfällt vielmehr entsprechend folgendem Schema:

---

[1]) Ber. **37**,737.



Dasselbe Verhalten wäre nun auch von der vorliegenden Verbindung zu erwarten gewesen, wenn sie entsprechend der Formel I zusammengesetzt wäre, zumal ja durch die CH_3-Gruppe in α'-Stellung eine Erhöhung des Siedepunktes bewirkt würde. Eine weitere Entscheidung zwischen den beiden Formeln suchte der Verfasser durch das Verhalten des Alkins bei der Oxydation durch Salpetersäure zu erreichen. Happe hatte durch Erwärmen des $\alpha\alpha'$-Methyläthylolpyridins mit konzentrierter Salpetersäure auf dem siedenden Wasserbade α'-Methylpicolinsäure erhalten, es war also bei der Oxydation die CH_3-Gruppe intakt geblieben. Diese Angabe wurde von mir bis zur Darstellung des Kupfersalzes, welches den in der Literatur vorhandenen Beschreibungen des methylpicolinsauren Kupfers vollkommen entsprach, nachgeprüft. Die Bildung von α-Methylpicolinsäure wäre bei der Oxydation des Bikondensationsproduktes gleichfalls zu erwarten gewesen, wenn dem vorliegenden Alkine die Formel I zukäme; tatsächlich entstand aber Dipicolinsäure, wodurch die zweite Formel viel an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

3 gr. Alkin wurden mit 60—70 gr. 75—80 prozentiger Salpetersäure etwa 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, darauf wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade stark eingeengt; durch vorsichtigen Zusatz von Kaliumkarbonatlösung wurde das Kaliumsalz der Pyridin-

carbonsäure dargestellt. Da sich das Kupfersalz, welches genau der Beschreibung des dipicolinsauren Kupfers von Ladenburg und Roth[1]) entsprach, wegen seiner relativen leichten Löslichkeit, nicht zur Isolation geeignet erwies, so wurde das Silbersalz[2]) dargestellt und hieraus mittelst Schwefelwasserstoff die Säure in Freiheit gesetzt. Die Säure wurde in zwei nach Roth und Lange[2]) für die Dipicolinsäure äusserst charakteristischen Modifikationen erhalten. Die aus wenig siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Blutkohle umkrystallisierte Säure bildete Blättchen, die bei 229° unter unmittelbar darauf folgender Zersetzung (CO_2-Entwicklung) schmolzen.

Roth und Lange fanden den Schmelzpunkt 226°.

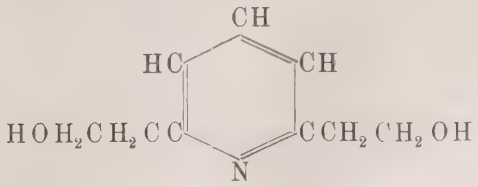
Analyse:

0,1111 gr. Substanz gaben:
0,2036 gr. CO_2
0,0327 gr. H_2O

$C_7H_5O_4N$

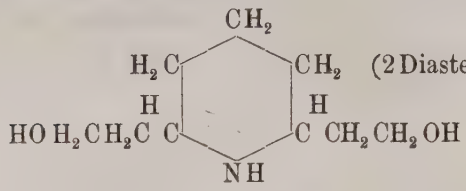
Berechnet:	Gefunden:
C % = 50,29	49,98
H % = 3,0	3,29

Auf Grund dieser Tatsachen ist es sehr wahrscheinlich, dass dem Kondensationsprodukt von αα′-Lutidin mit 2 Mol. Formaldehyd die Konstitution eines αα′-Diäthylolpyridins zukommt; dieser Befund ist vor allem auch deshalb von Interesse, weil vermittelst dieses Alkins, dass sich ja leicht gewinnen lässt, eine Synthese der durch ihre Analogie mit den Tropaalkaloïden interessanten Alkaloïde der Granatwurzelrinde — wenigstens theoretisch — möglich ist;



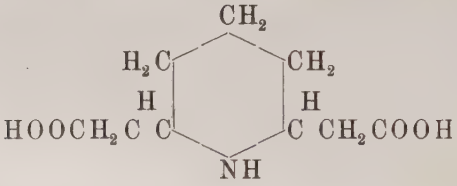
[1]) Anm. **247**,32.
[2]) Ber. **19**,790.

könnte vermittelst der Ladenburg'schen Reduktionsmethode übergeführt werden in:

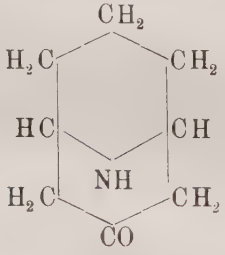


(2 Diastereom. Form.)

Das Diäthylolpiperidin dürfte sich entsprechend dem α-Aethylolpiperidin durch Oxydation vermittelst Chromsäure überführen lassen in

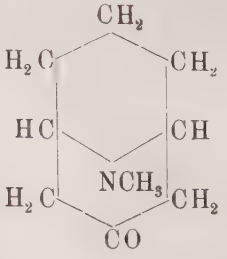


Gelänge die Kalksalzdestillation, so käme man zu



Norgranatonin,

durch Methylierung desselben würde entstehen:



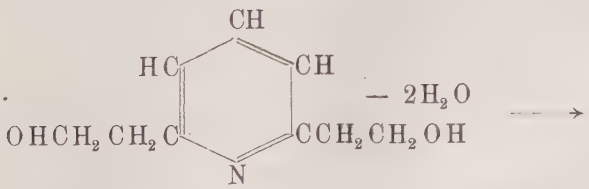
Methylgranatonin oder Pseudopelletierin.

(Konstitutionsformel, vollkommen der des Tropinons nach Willstätter entsprechend und dem Verhalten des Alkaloïdes vorzüglich Rechnung tragend, aufgestellt von Piccini[1])

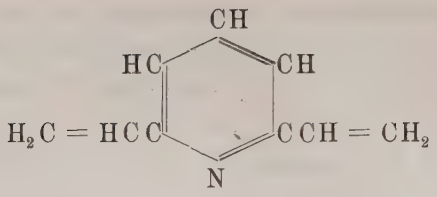
Inbetreff der Kondensation von αα′-Lutidin mit zwei Formaldehyd ist zu bemerken, dass es sehr wohl möglich ist, dass neben αα′-Diäthylolpyridin als Hauptprodukt geringe Mengen von αα′-Methylisopropyldiolpyridin gebildet werden; die bei der ersten Destillation beobachtete geringfügige Zersetzung im Gegensatz zu der Destillation des gereinigten Alkins könnte darauf hin gedeutet werden. Der Verfasser hatte auch versucht, das aus dem eventuell vorhandenen αα′-Methylisopropylpyridin durch Wasserabspaltung entstandene α-Methyl-α′-1.Methylolvinylpyridin zu isolieren; es war das aus der Mutterlauge des Diäthylolpyridins zurückgewonnene Alkin nochmals destilliert worden; der hierbei erhaltene Vorlauf wurde mit dem bei der ersten Destillation erhaltenen vereinigt und derselbe nach Trocknung wiederum destilliert; es zeigte sich aber, dass der Vorlauf äusserst inkonstant siedete und da nur verhältnismässig geringe Mengen erhalten worden waren, musste von einer Entscheidung der Frage, ob die Kondensation nach zwei Richtungen hin verläuft, Abstand genommen werden.

Ebenso gelang dem Verfasser nicht die Darstellung des αα′-Divinylpyridins aus Diäthylolpyridin durch Wasserabspaltung.

Seine Bildung wäre auch ein Beweis für die Richtigkeit der Auffassung des Alkins als αα′-Diäthylolpyridin gewesen, da nur von dieser Verbindung ein Divinylpyridin abgeleitet werden kann.



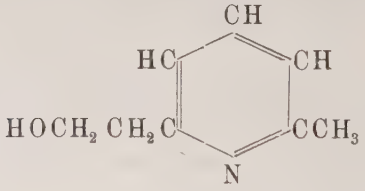
[1]) Chem. Centralbl. 1899, II 808; 1900, I 140.



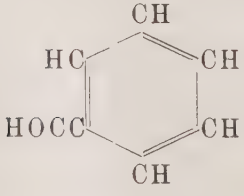
6 gr. Diäthylolpyridin wurden mit 20—26 gr. Phosphorpentaoxyd 2—3 Stunden im Wasserstoffstrome unter allmählicher Steigerung der Temperatur, da sonst leicht Verkohlung eintritt, auf 100—125° erhitzt. Die zusammengesinterte Masse wurde mit Eisstückchen versetzt und alkalisch gemacht. Nach Zusatz von Alkali trat beim Er-Erwärmen eine rotbraune Färbung auf. Bei der Wasserdamptdestillation ging keine flüchtige Base über, im Kolben war eine rotbraune, unlösliche Verbindung entstanden.

Kondensation von αα′-Methyläthylolpyridin mit Benzaldehyd.

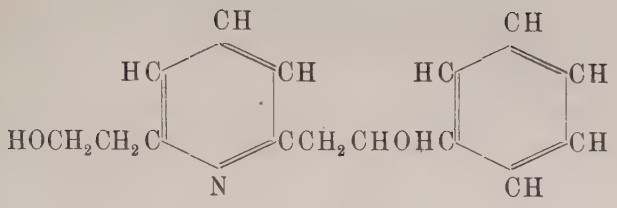
Verlief die Kondensation von αα′-Lutitin mit zwei Molekülen Formaldehyd symmetrisch, so war zu erwarten, dass sich αα′-Methyläthylolpyridin mit Benzaldehyd entsprechend folgender Gleichung kondensieren lassen würde:



+



=



Es wurden 13 gr. Alkin mit 17 gr. Benzaldehyd und 11 gr. Wasser im geschlossenen Rohre auf 125—130° erhitzt. Das erkaltete Rohr öffnete sich ohne Druck. Durch Wasserdampfdestillation wurde das Reaktionsprodukt von unverändertem Benzaldehyd befreit; im Destillierkolben war ein in Wasser schwer lösliches, braun gefärbtes Oel zurückgeblieben, welches von der wässrigen Schicht getrennt und durch nochmaliges Ausschütteln mit reinem Wasser von etwa noch vorhandenen Methyläthylolpyridin befreit wurde; dieses so gereinigte Alkin wurde in Chloroform gelöst und die Lösung mit Stangenpottasche getrocknet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb ein dunkelgefärbter, zähflüssiger Syrup zurück, der aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Auch das in Alkohol relativ schwer lösliche Pikrat, sowie das salzsaure Salz wurden nicht krystallisiert erhalten.

Das Platinsalz

$(C_{15}H_{17}O_2N,\ HCl)_2PtCl_4$.

Beim Zusatz von wässriger Platinchloridlösung zur salzsauren Lösung des Alkins fiel ein in kaltem Wasser so gut wie unlösliches hellbraunes Pulver aus; auch in heissem Wasser und Alkohol löste es sich kaum und konnte daher nicht umkrystallisiert werden. Es zeigte sich aber, dass das genügend gewaschene Salz analysenrein war. Das getrocknete Salz begann sich bei etwa 200° stärker zu zersetzen; bei 205—206° war die Zersetzung vollständig.

Analyse:

0,1498 gr. Substanz gaben:
0,0333 gr. Pt

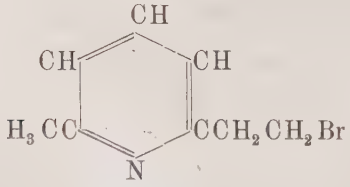
Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 22,55	22,23.

Darstellung des αα′-Methyläthylpyridin.

Bei der Darstellung von α-Aethylpyridin aus α-Aethylolpyridin hatte Grosse[1]) gefunden, dass der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff durch Reduktion der Brombase an Stelle der kostspieligen Jodverbindung mittelst Zink und Salzsäure bewirkt werden kann; auch in dem vorliegenden, ganz analogen Falle gelang die Darstellung des αα′-Methyläthylpyridins auf dem Umwege über das Bromid.

25 gr. Alkin wurden mit der fünffachen Menge bei 0° gesättigten Bromwasserstoffsäure unter Zugabe von etwas rotem Phosphor 9—10 Stunden im Bombenrohr auf 125—130° erhitzt; die Röhre öffnete sich nach dem Erkalten ohne Druck. Der Inhalt der Röhren wurde in zwei Hälften geteilt; die eine wurde zur Darstellung der Brombase und ihrer Salze verwendet, während der andere Teil auf αα′-Methyläthylpyridin weiter verarbeitet wurde.

αα′-Methylbromäthylpyridin.



Zur Darstellung dess αα′-Methylbromäthylpyridins wurde das oben erhaltene Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt

---

[1]) Dissertationsschrift. Breslau 1907

und filtriert; aus dem Filtrat wurde die Brombase durch Zusatz von Pottaschelösung unter Kühlung abgeschieden und in Aether aufgenommen. Etwa die Hälfte des ätherischen Auszuges, der durch geschmolzenes Glaubersalz getrocknet worden war, wurde unter vermindertem Druck vom Aether befreit; es blieb ein ziemlich leicht bewegliches, schwach gefärbtes Oel von charakteristischem Geruche zurück; dasselbe erleidet beim Stehen eine intramolekulare Umlagerung auf die weiter unten näher eingegangen werden wird.

Die andere Hälfte des ätherischen Extraktes fand zur Darstellung der Salze Verwendung.

Das Pikrat.

$C_8H_{10}BrN$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$

wurde erhalten durch Zusatz von kaltgesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung zur ätherischen Lösung der Brombase; es fiel zuerst in geringer Menge ölig, später in schönen, derben, flachen Nadeln aus. Aus Benzol umkrystallisiert wurde es in prachtvollen, durch hohes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichneten, feinen, langen Prismen erhalten.

Schmelzpunkt 111° unter vorangehendem schwachem Sintern.

Analyse:

0,4906 gr. Substanz gaben:
0,2176 gr. AgBr (Carius)

Berechnet:	Gefunden:
Br % = 18,63	18,87

Stickstoffbestimmung:

0,3214 gr. Substanz gaben:
38,8 ccm. N bei 24° und 750 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N % = 13,08	13,28

Das Platinsalz

$(C_8H_{10}BrN, HCl)_2PtCl_4$

und

Das Goldsalz

$C_8H_{10}BrN$, HCl, $AuCl_3$

wurden durch Zusatz von wässriger Platin- bezw. Goldchloridlösung zur verdünnten salzsauren Lösung der Brombase in flockiger Form erhalten. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, bildete das Platinsalz undeutlich ausgebildete, rote, derbe, spitzige Krystalle, während das Goldsalz in rotgelben, haarförmigen Büscheln ausfiel. Beide Salze sind in kaltem Wasser so gut wie unlöslich. Das getrocknete Platinsalz beginnt bei etwa 170° zu sintern und zersetzt sich bei 183—184° unter Blähen.

Analyse:

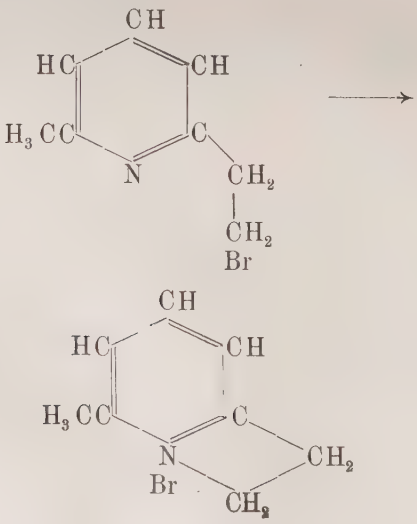
0,2258 gr. Substanz gaben:
0,0543 gr. Pt

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 24,06	24,05

Das Goldsalz beginnt bei etwa 140° zu sintern und bei etwa 150° sich deutlich zu zersetzen.

Es schmilzt unter vollständiger Zersetzung bei 159 bis 162°.

Umlagerung der Brombase in ein Pyridoniumbromid.



Löffler[1]) hatte beim Bromid des α-Aethylolpyridins bezw. des α-Propylolpyridins die Beobachtung gemacht, dass sich diese Verbindungen leicht in ein isomeres Pyridoniumbromid umlagern. In den Arbeiten von Plöcker[2]) und Grosse[3]) war noch eine Reihe anderer derartiger cyklischer Pyridoniumverbindungen erhalten worden.

Auch bei dem vorliegenden αα′-Methylbromaethylpyridin wurde diese Umlagerungserscheinung beobachtet. Nach längerem Stehen begann sich unter der leichtbeweglichen Brombase zuerst ein dickflüssiges Oel abzuscheiden; schliesslich nach Beendigung der Umlagerung war das Ganze zu prächtigen, schneeweissen Krystallen (Nadeln) erstarrt. Durch Erwärmen wird die Umlagerung beschleunigt, so trat sie z. B. beim vorsichtigen Abdestillieren des Aethers der aetherischen Lösung der Brombase auf dem schwach erwärmten Wasserbade ein, wobei sich eine harte, weisse Krystallmasse abschied. Das Pyridoniumbromid ist im Gegensatz zur Brombase in Aether unlöslich. Es wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus wasserfreiem Aceton gereinigt, wobei es in winzigen, schneeweissen Kryställchen vom Schmelzpunkt 155—156° erhalten wurde.

Analyse:

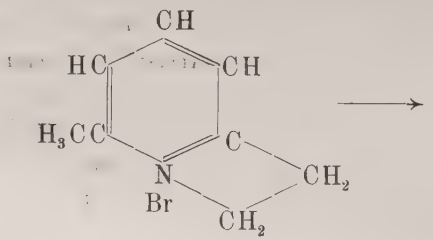
0,2051 gr. Substanz gaben:
0,1917 gr. AgBr.

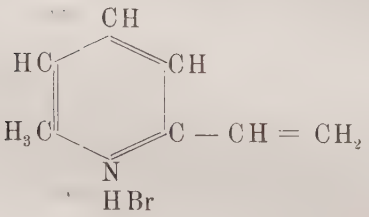
Berechnet:	Gefunden:
Br% = 39,96	39,78.

Wurde die Umlagerung der Brombase bei höherer Temperatur vorgenommen, etwa, wie es vom Verfasser zuerst ausgeführt wurde, durch mehrstündiges Erhitzen der alkoholischen Lösung der Brombase im geschlossenen Rohre auf etwa 125°, so zeigte das Pyridoniumbromid die Neigung, beim Umkrystallisieren oelig auszufallen, eine Eigenschaft, die dem in der Kälte hergestellten Umlagerungsprodukt nicht

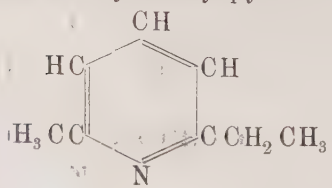
[1]) Dissertationsschrift, Breslau. 1903.
[2]) Dissertationsschrift, Breslau. 1906.
[3]) Dissertationsschrift, Breslau. 1907.

zukam. Von Tschunke[1]) war im hiesigen Laboratorium bei der Umlagerung des Bromides des α-Aethylolpyridins die Beobachtung gemacht worden, dass, je höher die Umlagerungstemperatur der Brombase gewählt wurde, um so mehr neben dem Pyridoniumbromid bromwasserstoffsaures α-Vinylpyridin gebildet worden war. Auf eine analoge starke Verunreinigung durch das Bromhydrat des αα′-Methylvinylpyridins dürfte wohl die oben erwähnte Eigentümlichkeit des in der Wärme dargestellten Umlagerungsproduktes zurückzuführen sein.





αα′-Methylaethylpyridin.



Zur Darstellung des αα′-Methylaethylpyridins wurde das durch Erhitzen von αα′-Methylaethylolpyridins mit rauchender Bromwasserstoffsäure erhaltene Reaktionsprodukt — soweit

[1]) Nicht veröffentlichte Arbeit.

es natürlich nicht zur Darstellung der oben beschriebenen Verbindungen verwendet worden war — mit konzentrierter Salzsäure (etwa zehnfache Menge des Alkins) versetzt; nun wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung und fortwährendem starken Rühren mit der Turbine etwa viermal so viel Zinkstaub, als Alkin, angewendet worden war, in kleinen Portionen im Verlaufe von 4 bis 5 Stunden eingetragen; die Temperatur wurde während dieser Operation immer unter -1^0 gehalten; schliesslich wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren mit der Turbine und möglichst guter Kühlung bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen. Nachdem dann der unverbrauchte Zinkschlamm abfiltriert worden war, wurde alkalisch gemacht und die abgeschiedene Base mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem Destillat wurde die Base, die in Wasser ziemlich schwer löslich ist, durch Kali möglichst vollständig abgeschieden, abgehoben und mit Aetzkali getrocknet. Bei dieser Trocknung trat die für die Bildung von Pyridoniumbasen charakteristische Rotbraunfärbung und Flockenabscheidung auf.

Die getrocknete Base siedete bei 161—165° unter 749 mm. Druck; es war aber im Destillierkolben ein beim Erkalten krystallisierender Rückstand verblieben, der mit Silbernitrat die Halogenreaktion gab, auch schieden sich nach einiger Zeit in der destillierten Base Kryställchen (Pyridoniumbromid) ab; verdünnte Permanganatlösung wurde durch die schwefelsaure Lösung der Base augenblicklich reduziert. Diese Tatsachen zeigten, dass auf die angegebene Weise die Reduktion der Brombase nur unvollkommen gelungen war.

Die Reduktion der Hauptmenge des Alkins resp. des Bromides wurde daher dahin abgeändert, dass erstens die Eintragung des Zinkstaubs, unter sonst gleichen Bedingungen, auf 2 bis 3 Tage ausgedehnt wurde, ferner geschah der Zusatz der konzentrierten Salzsäure in zwei Portionen, derart, dass die zweite Portion ganz langsam mittelst Tropftrichters zugefügt wurde; während des Zutropfens der Salzsäure wurde kein Zinkstaub eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde

schliesslich noch 3 oder 4 Tage im Eisschrank sich selbst überlassen.

Nach diesem Verfahren gelang es zwar, die Reduktion weit vollständiger zu gestalten, aber auch diese Base, die im übrigen auf die schon oben angegebene Weise isoliert wurde, enthielt noch geringe Mengen von Brombase, die sich durch Abscheidung rotbrauner Flocken bei der Trocknung mit Alkali kundgab; desgleichen gab die Prüfung mit verdünnter Permanganatlösung auch hier die Anwesenheit ziemlich beträchtlicher Mengen $\alpha\alpha'$-Methylvinylpyridin zu erkennen. Der Siedepunkt der getrockneten Base lag bei $160-162^1/_2{}^0$; Ausbeute etwa 80% der Theorie.

Die Verunreinigung des $\alpha\alpha'$-Aethylmethylpyridin durch ungesättigte Verbindung war inbetreff der Darstellung der Aethylmethylpiperidine nicht von Bedeutung, da ja durch die Ladenburg'sche Reduktionsmethode auch die doppelte Bindung der Seitenkette wenigstens zum allergrössten Teile reduziert wird. Zur Charakterisierung des $\alpha\alpha'$-Aethylmethylpyridins und seiner Salze aber musste die Base hiervon befreit werden. Zuerst wurde versucht, die Reinigung durch Ueberführung in das Pikrat und Umkrystallisieren desselben zu bewirken, aber die Base, die aus dem zweimal aus Alkohol umkrystallisierten Pikrate abgeschieden worden war, reduzierte noch immer Permanganatlösung sehr stark. Eine Befreiung von ungesättigter Verbindung wurde dadurch erzielt, dass die Base mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und soviel ungefähr $^1/_{100}$ normaler Permanganatsösung versetzt wurde, dass gerade eine dauernde Rotfärbung eintrat. Darauf wurde alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdampf übergetrieben. Die auf übliche Weise isolierte, getrocknete Base siedete bei $160^3/_4$ - $161^1/_2{}^0$ bei 760 mm. Druck (Therm. vollk. im Dampf).

Die Base stellt eine farblose Flüssigkeit von einem dem $\alpha\alpha'$-Lutidin ähnlichen, jedoch etwas unangenehmeren Geruch dar, die in Wasser relativ schwer löslich ist, spez. Gewicht: 0,9229 bei 15^0.

Analyse:

0,2083 gr. Substanz gaben:
0,6074 gr. CO_2
0,1754 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C^0/_0 = 79,25$	79,53.
$H^0/_0 = 9,16$	9,42.

Es wurden folgende Salze dargestellt:

Das Pikrat

$(C_8H_{11}N,\ C_6H_2(NO_2)_3OH)$

wurde erhalten durch Zusatz der Base (ungefähr die theoretische Menge) zur kaltgesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung; es bildet schöne, gelbe Blättchen, aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 127—127½°.

Analyse:

0,1994 gr. Substanz gaben:
0,3535 gr. CO_2
0,0748 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C^0/_0 = 47,96$	48,35.
$H^0/_0 = 4,04$	4,2.

Das Platinsalz

$(C_8H_{11}N,\ HCl)_2PtCl_4$

wurde durch Zusatz von Platinchloridlösung zur konzentrierten salzsauren Lösung der Base und nach Einengen im Vacuumexsiccator in kleinen Krystallen erhalten. Das gewaschene und getrocknete Salz schmolz bei 188—190° unter Zersetzung.

Analyse:

0,2190 gr. Substanz gaben:
0,0654 gr. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
$Pt^0/_0 = 29,88$	29,86.

Das Goldsalz
$C_8H_{11}N$, HCl, $AuCl_3$

fällt auf Zusatz von wässriger Goldchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base in gelben Kryställchen (Nadeln) aus, die aus Wasser unter Zugabe von Alkohol umkrystallisiert, sowie gewaschen und getrocknet wurden. Schmelzpunkt: $127^1/_2$ bis $128^1/_2{}^0$ unter vorangehendem Sintern.

Analyse:

0,2156 gr. Substanz gaben:
0,0918 gr. Au.

	Berechnet:	Gefunden:
Au%	= 42,76	42,58.

Das $\alpha\alpha'$-Methylaethylpyridin war von Schultz[1]) synthetisch durch Erhitzen des Anlagerungsproduktes von Jodaethyl an α-Picolin auf 300° allerdings nur unrein erhalten worden. Es entsteht bei der genannten Reaktion vorwiegend ein Gemisch von $\alpha\alpha'$- und $\alpha\gamma$-Methylaethylpyridin.

Schultz berechnete den wahrscheinlichen Siedepunkt $\alpha\alpha'$-Methylaethylpyridin auf ungefähr 161°, was in der Tat durch die vorliegende Arbeit bestätigt wird, und fing von dem Gemisch die Fraktion 158—163° als $\alpha\alpha'$-Methylaethylpyridin auf.

Er beschreibt die Base als in Wasser fast unlöslich und findet ihr spez. Gewicht:

$s_{(15)} = 0{,}9361$, ich fand
$s_{(15)} = 0{,}9229$.

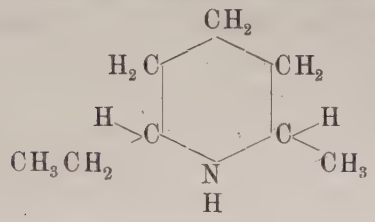
Das Goldsalz bildet nach Schultz Nädelchen vom Schmelzpunkt: 111°, ich fand $127^1/_2 - 128^1/_2{}^0$.

Das Platinsalz erhielt Schultz in tafelförmigen, triklinen Krystallen vom Schmelzpunkt: 173—174°, der Verfasser fand Schmelzpunkt: 188—190°.

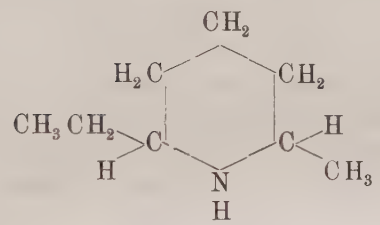
---

[1]) Ber. **20**,2720. Ann. **247**,46.

Darstellung der αα′-Methylaethylpiperidine.



I. (Cisverbindung.)



II. (Transverbindung.)

Zur Darstellung der αα′-Methylaethylpiperidine wurde das αα′-Methylaethylpyridin, welches wie oben gezeigt etwas αα′-Methylvinylpyridin enthielt, der Ladenburg'schen Reduktion unterworfen, und zwar verfuhr ich hierbei folgendermassen.

40 gr. rindenfreies Natrium in grossen Stücken wurden in einem mit Doppelrückflusskühler und Tropftrichter versehenem Kolben von $1^3/_4$ l Inhalt auf dem Wasserbade vorgewärmt, und darauf etwa 175 ccm. heisser, über Kalk getrockneter, absoluter Alkohol, in dem 10 gr. Base gelöst waren, zugegeben. Nachdem sich die entstandene, stürmische Reaktion etwas beruhigt hatte, wurden noch zweimal ungefähr je 200 ccm. heisser, absoluter Alkohol nachgegeben, wobei sich schliesslich alles Metall gelöst haben musste. Der erkaltete Kolbeninhalt wurde mit etwas Wasser verdünnt, und nun Wasserdampf durchgeleitet, wobei die entstandenen, flüchtigen αα,-Methylaethylpiperidine mit dem Alkohol- und Wasserdampf übergingen. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert und dann auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft, wobei eine etwas braun gefärbte Krystallmasse zurückblieb.

Bei der Reduktion des αα′-Methylaethylpyridins zu einer Piperidinverbindung werden zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, nämlich die αα′-Kohlenstoffatome des Piperidinringes, erzeugt.

Die Folge hiervon ist, dass sich bei der Reduktion zwei nicht Spiegelbildisomerie zeigende, sogenannte diastereomere Verbindungen gebildet haben, von denen sich jede, da die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome ungleich sind, in zwei optische Antipoden spalten lassen sollte. Die beiden diastereomeren Verbindungen, deren Konstitutionsformeln oben gezeichnet worden sind, können in Analogie zu den Hexahydrobenzolderivaten als Cis-(Formel I) und Transverbindung (Formel II) von einander unterschieden werden.

Die Frage, welche von den im folgenden behandelten Verbindungen wohl als die Cis- und welche als die Transverbindung aufzufassen ist, wird von dem Verfasser erst ganz am Schluss des experimentellen Teils diskutiert; vorläufig sollen die beiden Verbindungen dadurch unterschieden werden, dass die zuerst behandelte Base, welche das schwerer lösliche Chlorhydrat bildet, als αα′-Metyhlaethylpiperidin schlechtweg, die zweite im Gegensatz hierzu als αα′-Isomethylaethylpiperidin bezeichnet wird, wie dies auch von Marcuse und Wolffenstein[1]) sowie von Scholtz[2]) bei analogen αα′-substituierten Piperidinen geschehen ist.

Trennung der beiden diastereomeren αα′-Methylaethylpiperidine.

a. αα′-Methylaethylpiperidin.

Marcuse und Wolffenstein[3]) hatten beim αα′-Dimethylpiperidin zur Trennung der beiden Isomeren die verschiedene Löslichkeit der Chlorhydrate beider Basen in Aceton benutzt; nach der gleichen Methode war es Scholtz ge-

---

[1]) Ber. **32**,2525; **34**,2423.

[2]) Scholtz und Müller, Ber. **33**,2842 und Scholtz, Ber. **34**,1616.

[3]) Ber. **32**,2525; **34**,2426.

lungen, die diastereomeren αα′-Methylphenylpiperidine von einander zu trennen; auch im vorliegenden Falle bewährte sich dieses Verfahren.

Das trockene Gemisch der beiden salzsauren Salze wurde mit viel Aceton angerührt, wobei ein Teil des Salzes in Lösung ging. Der ungelöste Teil wurde mehrfach mit grossen Mengen wasserfreien Aceton ausgekocht, wobei jedesmal nur sehr geringe Mengen gelöst wurden. Von dem aus dem Aceton in der Kälte auskrystallisierendem Salze wurde jedesmal der Schmelzpunkt bestimmt. Als derselbe konstant bei 253—253½° gefunden worden war, wurde das beim Auskochen mit Aceton ungelöst gebliebene Chlorhydrat aus einem Gemenge von Alkohol umkrystallisiert, wobei das salzsaure Salz in äusserst feinen, schneeweissen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 253½—254 Grad erhalten wurde; der Schmelzpunkt wurde durch nochmaliges Umkrystallisieren nicht geändert. Aus der Alkohol-Acetonmutterlauge liess sich noch weiteres reines Salz isolieren. Es zeigte sich hierbei, dass von den beiden diastereomeren Verbindungen die vorliegende in bedeutend grösserer Menge als das αα′-Isomethylaethylpiperidin gebildet worden war.

Analyse des Chlorhydrates:

0,2326 gr. Salz gaben:
0,2041 gr. Ag Cl.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_8H_{17}N$, HCl	
Cl % = 21,66	21,69

Das Platinsalz

$(C_8H_{17}N, HCl)_2PtCl_4$

wurde dargestellt durch Versetzen der konzentrierten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit wässriger Platinchloridlösung; nach Eindunsten der Lösung an der Luft schied sich das Hydrochlorplatinat in vorzüglich ausgebildeten grossen, derben Krystallen (Prismen mit pyramidalen Endflächen) aus; das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Das gewaschene und getrocknete Salz schmolz unscharf bei 188—190°.

Analyse:

0,3052 gr. Substanz gaben:
0,0951 gr. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 29,34	29,52.

Das Goldsalz
$C_8H_{17}N$, HCl, $AuCl_3$

fiel auf Zusatz von wässriger Goldchloridlösung zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in kleinen, nicht charakteristischen gelben Kryställchen aus, die nach Waschen und Trocknen unscharf bei etwa 134° unter vorangehendem starken Sintern schmolzen.

Analyse:

0,1300 gr. Salz gaben:
0,0546 gr. Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au % = 42,2	42.

Die freie Base

αα′-Methylaethylpiperidin

wurde aus dem salzsauren Salz durch Abscheidung vermittelst Natronlauge und Wasserdampfdestillation, kurz nach der bei diesen Basen allgemein üblichen Methode gewonnen. Die mit Aetzkali und einem kleinen Stückchen Natrium getrocknete Base siedete äusserst konstant bei 151—151½° (ohne Vor- und Nachlauf) bei 755 mm. Druck (Therm. vollkommen im Dampf).

Dass αα′-Methylaethylpiperidin stellt eine wasserhelle Flüssigkeit von piperidinähnlichem Geruche dar; die Prüfung mit Permanganatlösung zeigte, dass sie keine Kohlenstoffdoppelbindung enthielt.

Ihr spezifisches Gewicht wurde bei 14½° zu s = 0,8306 gefunden.

Analyse:

0,1207 gr. gaben:
0,3357 gr. CO_2
0,1454 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 75,48	75,86.
H % = 13,47	13,48.

Das Pikrat

$C_8H_{17}N$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$

wurde durch Zusatz der Base zur konzentrierten aetherischen Lösung der berechneten Menge Pikrinsäure in Aggregaten von prachtvollen, langen Krystallnadeln erhalten; die mit Aether gewaschenen Krystalle schmolzen bei etwa 135° unter vorangehendem schwachen Sintern und zeigten sich als analysenrein.

Analyse:

0,1544 gr. Substanz gaben:
0,2690 gr. CO_2
0,0808 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 47,15	47,51.
H % = 5,7	5,85.

Spaltung des αα′-Methylaethyldiperidins in seine optischen Komponenten.

a. d-Methylaethylpiperidin.

Die Spaltung des αα-Methylaethylpiperidins in seine optischen Komponenten erfolgte nach der bei den asymmetrisch gebauten Piperidinverbindungen selten versagenden Methode, nämlich durch Umkrystallisieren der durch ihre Löslichkeit verschiedenen Bitartrate der Antipoden.

33,275 gr. Base wurden mit der zur Bildung des primären Salzes nötigen Menge Rechtsweinsäure (39,24 gr.) in konzentrierter, wässriger Lösung unter Kühlung zusammengebracht. In den entstandenen Syrup wurde ein Splitter rechtsweinsaures Rechtspipecolin eingeimpft, jedoch erfolgte keine Krystallisation. Erst nach längerem Stehen im Vacuumexsiccator begann der Syrup zu krystallisieren, jedoch ging

die Krystallabscheidung nicht von dem noch sichtbaren eingeimpften Krystallsplitter aus. Die mit etwas Syrup durchsetzte Krystallmasse wurde durch scharfes Absaugen möglichst vollkommen von demselben befreit. Während des Absaugens begann nach einiger Zeit auch der durchgesaugte Syrup zu krystallisieren, es waren also im vorliegenden Falle die weinsauren Salze beider Antipoden krystallisationsfähig.

Zur Trennung der beiden Salze wurde ihr Gemisch mehrfach aus geringen Mengen Wasser umkrystallisiert; aus den schwerer löslichen Krystallfraktionen wurde jeweilig die Base abgeschieden und im Polarisatiousapparat auf ihr Drehungsvermögen untersucht; hierbei wurde ein fortwährendes Anwachsen des Drehungswinkels (+ 7,2°, + 9,4°, + 11,1° auf das 10 cm.-Rohr reduziert) beobachtet. Schliesslich waren — es waren auch die Mutterlaugen verarbeitet worden — zwei Fraktionen erhalten worden, deren freie Basen + 11,1° und + 11,4° (10 cm. Schichtlänge) drehten. Das weinsaure Salz (etwa $7^1/_2$ gr.) dieser beiden vereinigten Basen wurde nochmals umkrystallisiert, derart, dass etwa die Hälfte des Salzes in Lösung verblieb.

Die aus dieser letzten Krystallfraktion abgeschiedene Base zeigte im 5 cm.-Rohr einen Drehungswinkel von

$$\frac{\alpha}{2} = 5{,}84^0.$$

Im Decimeterrohr wurde also die Drehung $\alpha = 11{,}68^0$ betragen haben.

(Beobachtungstemperatur $17^1/_2{}^0$)

Das spezifische Gewicht betrug bei $14^1/_2{}^0$

$$s = 0{,}833,$$

woraus sich

$$[\alpha]\,\frac{17^1/_2}{D} = +\ 14{,}02 \text{ ergab.}$$

Analyse der Rechtsbase:

0,1217 gr. Base gaben:
0,3358 gr. CO_2
0,1489 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C % = 75,48	75,25.
H % = 13,48	13,78.

Das Bitartrat
(letzte Krystallfraktion)

bildete grosse, verwachsene, tafelige Krystalle; der Schmelzpunkt der lufttrockenen Krystalle wurde bei 58—59° (unscharf) gefunden. Die Krystallwasserbestimmung liess sich nicht exakt durchführen, da das Salz ausserordentlich schnell verwitterte; es wurden bei diesem Salz, sowie dem entsprechenden linksweinsauren Salz der Linksbase wechselnde Werte gefunden (bei der einen Bestimmung ungefähr 3 Mol, bei einer anderen länger an der Luft getrocknet) etwa 2 Mol.) Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde so ausgeführt, dass ein grosser, mit Wasser gewaschener Krystall vorsichtig mit Filtrierpapier abgetupft, gepulvert und etwa $1^1/_2$—2 Stunden an der Luft getrocknet wurde.

0,1402 gr. Substanz gaben:
0,2096 gr. CO_2
0,1173 gr. H_2O

Gefunden:

Kohlenstoffgeh.: 40,78 %
Wasserstoffgeh.: 9,36 %

Die Analysenwerte stimmenannähernd auf

$$C_8H_{17}N,\ C_4H_6O_6 + 4H_2O$$

Nach dieser Formel berechnet sich der

Kohlenstoffgeh.: 41,2 %
Wasserstoffgeh.: 9 %

Es wurde ferner dargestellt:

Das Platinsalz

$$(C_8H_{17}N,\ HCl)_2PtCl_4\ .$$

Dasselbe wurde erhalten durch Zusatz von wässriger Platinchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base und

allmähliches Eindunsten der Lösung in schönen, derben Krystallen, die äusserlich denen der inaktiven Base glichen. Das gewaschene und getrocknete Salz beginnt um 200° stärker zu sintern und schmilzt unter Zersetzung undeutlich bei 204—206°.

Analyse:

0,4256 gr. Substanz gaben:
0,1255 gr. Pt

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 29,34	29,49.

Das Goldsalz

$C_8H_{17}N, HCl, AuCl_3$

wurde durch Zusatz von wässriger Goldchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base in kleinen Kryställchen erhalten. Dieselben wurden abgesaugt, in viel Wasser gelöst, filtriert und im Vakuumexsiccator eingedunstet. Es wurden hierbei schöne, zackige Krystallblättchen erhalten, die nach Waschen und Trocknen bei $133^1/_2$—134° unter vorangehendem schwachen Sintern schmolzen.

Analyse:

0,1930 gr. Substanz gaben:
0,0813 gr. Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au % = 42,2	42,13.

---

b. l-$\alpha\alpha'$-Methyläthylpiperidin.

Aus der bei der Isolation der Rechtsbase erhaltenen ersten Mutterlauge (Syrup) wurde die Base abgeschieden, getrocknet und auf ihr Drehungsvermögen untersucht. Im Lippich'schen Halbschattenapparat wurde bei 5 cm Schichtlänge der Winkel

$$\frac{\alpha}{2} = 3{,}67°$$

abgelesen. Von dieser Base wurden 2,335 gr. mit 2,754 gr.

Linksweinsäure in konzentrierter wässriger Lösung unter Kühlung zusammengebracht. Auf Animpfung mit einem Splitter d-weinsauren Salzes der d-Base begann Krystallisation. Durch zweimaliges Umkrystallisieren wurde das l-Bitartrat der l-Base in Krystallen, die natürlich den gleichen Habitus wie das d-Bitartrat des Antipoden zeigten, vom Schmelzpunkt 58—59° erhalten. Die auf übliche Weise isolierte Base zeigte im 3 cm. Rohr einen Drehungswinkel von

$$-3{,}52^{0};$$

(Ablesungstemperatur 17°); daraus ergibt sich für 10 ccm Schichtlänge ein Drehungswinkel

$$\alpha = -11{,}73^{0},$$

ein Wert, der mit dem bei der Rechtsbase beobachteten (+11,68) recht gut übereinstimmt.

Von der Linksbase wurde:

Das Chlorhydrat

$C_8H_{17}N$, HCl

dargestellt; dasselbe wurde durch Zusatz der ätherischen Lösung der Base zu alkoholischer Salzsäure in schneeweissen Krystallnadeln erhalten, die erst bei 287—288° schmolzen.

Das Goldsalz

hatte, wie theoretisch erforderlich, den gleichen Schmelzpunkt wie das Goldsalz der Rechtsbase 134°.

αα'-Isomethyläthylpiperidin.

Beim Anrühren des Gemisches der Chlorhydrate der beiden diastereomeren Basen mit Aceton war das Salz der Isobase in der Mutterlauge verblieben, in derselben waren aber natürlich auch beträchtliche Mengen des schwerlöslichen Chlorhydrates gelöst. Zur Reindarstellung des Salzes der Isobase wurde die Acetonmutterlauge bis zur Staubtrockne eingedampft; der Rückstand wurde nun wiederholt mit grossen Mengen von reinem, wasserfreien Aceton

ausgekocht; es zeigte sich hierbei, dass das Chlorhydrat der Isobase in ganz wasserfreiem Aceton, wenn auch beträchtlich leichter löslich als das Salz der isomeren Base, doch auch noch recht schwer löslich ist. Das aus dem Aceton auskrystallisierende Chlorhydrat der Isobase ist schon in seinem Aeusseren deutlich von dem Chlorhydrat des Isomeren verschieden. Während das letztere feine, lange Nadeln bildet, die beim Absaugen zu einer watteartigen Masse verfilzt werden, krystallisiert das salzsaure Salz der Isobase in kleinen, derberen Nadeln aus, die über 80° niedriger als das Salz der isomeren Base schmelzen. Das Auskochen mit wasserfreiem Aceton war solange fortgesetzt worden, bis die feinen, langen Nadeln des schwerer löslichen Salzes aufzutauchen begannen, wobei sich ein Steigen des Schmelzpunktes konstatieren liess, auch wurde die Menge des aus dem Aceton auskrystallisierenden Salzes beträchtlich geringer.

Das gesamte, auf die angedeutete Weise erhaltene Chlorhydrat wurde noch einmal aus einem Gemenge von zwei Teilen absolutem Aceton und einem Teile absolutem Alkohol umkrystallisiert; das hierbei erhaltene Salz zeigte den Schmelzpunkt $171^1/_2$—$172^1/_2{}^0$, der durch nochmaliges Umkrystallisieren nicht geändert wurde; aus der Mutterlauge wurde noch weiteres Salz vom gleichen Schmelzpunkt isoliert.

Analyse des Chlorhydrates:

0,1604 gr. Substanz gaben:
0,1412 gr. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl % = 21,66	21,76.

Das Platinsalz

$(C_8H_{17}N, HCl)_2PtCl_4$

wurde auf übliche Weise dargestellt; es krystallisierte erst nach sehr starkem Eindunsten im Vakuumexsiccator in büschelförmig angeordneten, derben Krystallnadeln aus.

Das Salz wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, sowie getrocknet; es begann oberhalb 190° stark zu sintern und schmolz unter Blähen bei 196—197°.

Analyse:

0,1734 gr. Substanz gaben:
0,0513 gr. Pt

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 29,34	29,58.

Das Goldsalz

wurde nur ölig erhalten.

Die freie Base

αα′-Isomethyläthylpiperidin

wurde aus dem Chlorhydrat durch Abscheidung mit Natronlauge und Wasserdampfdestillation isoliert: sie siedete sehr konstant bei 157—157 3/4° korr. bei 756 mm. Druck. (Sehr geringer Vorlauf, kein Nachlauf).

Die destillierte Base bildete eine farblose Flüssigkeit, welche den bekannten Coniingeruch besitzt; sie wurde frei von ungesättigter Verbindung gefunden.

Ihr spezifisches Gewicht betrug bei 14 1/2°

s = 0,8450.

Analyse:

0,1617 gr. Base gaben:
0,4480 gr. CO_2
0,1956 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % = 75,48	75,56.
H % = 13,47	13,53.

Das Pikrat.

Dasselbe erhielt ich durch Zusatz der Base zur konzentrierten Lösung der berechneten Menge Pikrinsäure in Aether; beim Eindunsten schieden sich schöne tafelige Krystalle ab, die aus sehr wenig Wasser umkrystallisiert, bei 101 1/2—102° schmolzen.

Spaltungsversuch des αα′-Isomethyläthylpiperidin.

Es wurde zuerst versucht, eine Spaltung vermittelst des Bitartrates durchzuführen. Es zeigte sich aber, dass auch hier entsprechend dem Verhalten der anderen, bis jetzt untersuchten Isoverbindungen der αα′-substituierten Piperidine ein nicht zur Krystallisation zu bringender Syrup entstanden war. Es wurde nun das kampfersulfosaure Salz durch Zusammenbringen der berechneten Menge Base und Säure in wässriger Lösung hergestellt; dasselbe schied sich bald in Krystallen ab, die aus den ersten Krystallfraktionen abgeschiedene Base erwies sich aber immer als vollkommen optisch inaktiv. Es lag also hier ein sogenanntes partiell-racemisches Salz vor; der Schmelzpunkt dieses Salzes wurde zu 140—141° gefunden.

Ueber die Frage, welche von diesen beiden diastereomeren Körpern wohl als die Cis- und welche als die Transverbindung anzusprechen ist, lässt sich vorläufig eine sichere Entscheidung nicht treffen. Wäre es gelungen, von den beiden αα′-Dimethylpiperidinen bezw. αα′-Diphenylpiperidinen eine Verbindung zu spalten, so wäre die Konstitution derselben unzweifelhaft gewesen, da in diesem Falle nur eine der beiden Verbindungen nämlich die Transform (+ +, — —) optische Isomerie zeigen könnte, während die Cisverbindung infolge der Gleichheit der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome entsprechend der Mesoweinsäure eine nicht spaltbare Form darstellen müsste. Nun war in diesen beiden Fällen die erste Verbindung bei den Spaltungsversuchen immer inaktiv zurückerhalten worden, während die Isoverbindung nicht in ein krystallisiertes weinsaures oder kampfersulfosaures Salz übergeführt werden konnte.

Schon Scholtz und Wolffenstein hatten in ihren Arbeiten durchblicken lassen, dass sie der ersten Verbindung die Formel der Cisverbindung mit grösserer Wahrscheinlichkeit zuschreiben möchten, mussten aber doch die Möglichkeit von partiell-racemischen Salzen offen lassen. Auch der Verfasser glaubt aus der vorliegenden Arbeit den allerdings

mit einer ziemlich grossen Unsicherheit behafteten Schluss ziehen zu können, dass die erste Base vom niedrigeren Siedepunkt und geringerem spezifischem Gewicht die Cisverbindung darstellt. Die Cisverbindung des $\alpha\alpha'$-Dimethylpiperidins ist die (— +, + —)-Form und dreht überhaupt nicht; wird nun die eine Methylgruppe in dieser Verbindung durch die Aethylgruppe ersetzt, so tritt die Verbindung in zwei optischen Antipoden auf; es ist aber eine in Analogie zu den α-substituierten Piperidinen ganz plausible Annahme, dass durch die Aethylgruppe die Drehung im gleichen Sinne bewirkt wird, wie durch die vorher vorhanden gewesene Methylgruppe; kurz, wenn man die Superposition der optischen Drehung als geltend annimmt, so kann man infolge des geringen Drehungsvermögens der ersten Base — sie dreht etwa $11^1/_2{}^0$, α-Pipecolin dagegen 31^0 — darauf schliessen, dass hier die Cisverbindung als (+ —, — +)-Form vorliegt. Auf Sicherheit kann dieser Schluss natürlich keinen Anspruch erheben.

Zum Schluss soll noch erwähnt werden, dass der Verfasser untersucht hat, ob durch mehrstündiges Erhitzen des Chlorhydrates der ersten Base auf etwa 300^0 teilweise Umlagerung in das Salz der Isobase stattfindet; es zeigte sich aber, dass eine derartige Umlagerung, die theoretisch ziemlich wahrscheinlich gewesen wäre, nicht von statten gegangen war.

Lebenslauf

Ich Fritz Thiel, evangelischer Konfession, wurde am 7. November 1884 als Sohn des Wurstfabrikanten Julius Thiel und seiner Ehefrau Agnes geb. Waldbach zu Breslau geboren. Vom Oktober 1891 ab besuchte ich das Realgymnasium am Zwinger zu Breslau, das ich Ostern 1903 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Meine Studienzeit verbrachte ich mit Ausnahme des Sommersemesters 1904, in welchem ich in München immatrikuliert war, an der hiesigen Universität.

Am 30. Jannuar 1906 bestand ich die Verbandsprüfung, am 29. Juli 1908 das Examen rigorosum.

Seit dem 1. August 1908 habe ich eine Stellung als Assistent am agricultur-chemischen und bakteriologischen Institut der Universität Breslau bei Herrn Professor Pfeiffer inne.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, von Baeyer, Baumgartner, Ebbinghaus, von Hertling, Herz, Hintze, Koenigs, Ladenburg, Landsberg, Lummer, Maas, Sackur, Schäfer, Zehnder.

Allen diesen Herren spreche ich hiermit meinen aufrichtigsten Dank aus.